JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER†, H. MEERWEIN
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 133

MIT 9 FIGUREN IM TEXT

1 9 3 2

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18 b

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Chemistry
Harr.

Inhalt zu Band 133

(Neue Folge)

Heft 1—2

(Januar 1932)

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln.

H. Berger: Die Ausführung der Halbmikrobestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Mit 5 Figuren 1

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag.

Hanns John: Chinolinderivate, XXXIV. Derivate der 2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure und 2-Phenyl-4′-amino-chinolin 13

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der deutschen Universität zu Prag.

Roderich Graf: Über das 2-Methyl-5-amino-pyridin und seine Derivate 19

Roderich Graf: Über die 4,6-Dichlor- und die 4,5,6-Trichlor-picolinsäure 36

Mitteilung aus dem Chemischen und Elektrotechnischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

Alfons Schloemer: Beiträge zur Kenntnis lumineszierender Verbindungen 51

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

R. Stollé: Über Mercaptotetrazole. (Nach Versuchen von A. Strittmatter) 60

Heft 3—4

(Februar 1932)

Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.

Ludwig Anschütz und Hans Walbrecht: Über den Mechanismus der Einwirkung von Aroxyl- und Alkoxyl-phosphor-dichloriden auf Brenzcatechin . . . 65

a 2 4

Seite

Ludwig Anschütz: Über Hochvakuumdestillation mit Hilfe von flüssiger Luft 81

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

J. Bredt u. M. de Souza: Über stereoisomere Campher-nitrilsäuren, sowie über cis- und cis-trans-Campher-säure-dinitrile und deren Reduktionsprodukte: cis- und cis-trans-bis-amino-methyl-Camphoceane . . . 84

J. Bredt: Über den Mechanismus der Umlagerung von Carboxylderivaten der Camphersäure 87

J. Bredt: Zur Geschichte der Konstitution der Camphersäure und deren Ester 92

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.

Otto Neunhoeffer: Über die Synthese und die Nitrierung des Phenylcyclohexans 95

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Technischen Hochschule zu Prag, landwirtschaftliche Abteilung Tetschen-Liebwerd.

Alfred Eckert und Adolf Marzin: Über Stärke . 110

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag.

Hanns John und Emil Andraschko: Chinolinderivate, XXXV.: Synthese 2-phenylierter 2′-i-Propyl-4′-oxy-5′-methyl-4-chinoline 114

Mitteilungen aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Untersuchungen über die 3-Methylgallussäure 120

F. Mauthner: Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dimethylpyrogallol 126

Heft 5

(März 1932)

K. H. Slotta: Zur Gewinnung von 3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd 129

Mitteilungen aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

Helmuth Scheibler, Willy Beiser und Walter Krabbe: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs. V.: Über die bei der Einwirkung von Alkoholaten auf Diäthoxy-essigsäure-äthylester entstehenden Umwandlungsprodukte des Kohlenoxyd-diäthylacetals 131

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.
K. v. Auwers und H. Brink: Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung (VII): Über ungesättigte Ketoxime (III) 154

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen.
O. H. Schaaf: Über die Nitrierung des p-Isobutyl-phenols 173

Heft 6—8

(März 1932)

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag.
Hanns John: Chinolinderivate, XXXVI. Derivate der 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-14 . . 177
Hanns John: Chinolinderivate, XXXVII. 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-amin-14 187

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie des Pädagog. Hertzen-Instituts zu Leningrad.
J. Salkind und V. Teterin: Über die Einwirkung von Brom auf ein Glykol der Äthylenreihe 195

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.
W. Dilthey und H. Steinborn: Zur Kenntnis der Kondensationsreaktionen aktiver Methylenkörper mit Aldehyden. (Die Reaktionsfähigkeit positivierter H-Atome. VII.) 219

Heft 9—10

(April 1932)

Mitteilung aus dem Chemischen und Elektrotechnischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.
Alfons Schloemer: Beiträge zur Kenntnis lumineszierender Verbindungen, II 257

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag.
Hanns John: Chinolinderivate, XXXVIII. Synthese 2-phenylierter-3-Oxy-chinolin-4-carbonsäuren . . 259

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Technischen Hochschule zu Dresden.
A. Heiduschka und W. Biethan: Beiträge zur Kenntnis der Reduktionsverhältnisse von Fehlingscher Lösung 273

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn, anorgan. Abteilung.
Heinrich Rheinboldt und Alfred Luyken: Dioxan und organische Jodide. III. Mitteilung über Molekülverbindungen des Dioxans. Mit 4 Figuren . . 284

Seite

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.

Ernst Müller und Curt Hönn: Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Di- und Trichloräthylen 289

Ernst Müller und Otto Roser: Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Butadien 291

Heft 11—12

(April 1932)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.

F. Adickes, W. Brunnert, O. Lücker u. G. Schäfer: Über die Anlagerung von Alkali-Alkoholaten an Säureester. (VI. Mitteilung) 305

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn, anorgan. Abteilung.

Heinrich Rheinboldt und Friedrich Mott: Über die thermische Dissoziation der Alkylthionitrite. III. Mitteilung über Thionitrite 328

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln.

Heinrich Berger: Beiträge zur Kenntnis der Abietinsäure 331

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag.

Hanns John: Chinolinderivate, XXXIX. Derivate des 2-Phenyl-4-amino-chinolins 350

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

K. Brand und F. Strache: Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- und Polynitroverbindungen. (13. Mitteilung über die Reduktion von Nitro- und Polynitroverbindungen) 355

Mitteilungen aus dem Laboratorium der Schimmel & Co. A.-G., Miltitz bei Leipzig.

Otto Zeitschel und R. Eck: I. Über das Vorkommen von l-Isomenthon im Réunion-Geraniumöl . . . 365

Otto Zeitschel und Harry Schmidt: II. Über das Δ_1-Dehydro isopulegol aus Citral 370

Otto Zeitschel u. Karl Todenhöfer: III. Über einen neuen festen d,l-Fenchylalkohol aus amerikanischem Pineöl 374

FEB 17 1939

NEUE FOLGE · BAND 133 · HEFT 1/2

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, H. MEERWEIN
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.60

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Köln
H. Berger: Die Ausführung der Halbmikrobestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. (Mit 5 Figuren) 1

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes Prag
Hanns John: Chinolinderivate, XXXIV. Derivate der 2-Phenylchinolin-4′-carbonsäure und 2-Phenyl-4′-amino-chinolin 13

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag
Roderich Graf: Über das 2-Methyl-5-amino-pyridin und seine Derivate 19

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag
Roderich Graf: Über die 4, 6-Dichlor- und die 4, 5, 6-Trichlorpicolinsäure 36

Mitteilung aus dem Chemischen und Elektrotechnischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen
Alfons Schloemer: Beiträge zur Kenntnis lumineszierender Verbindungen 51

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg
R. Stollé: Über Mercaptotetrazole. (Nach Versuchen von A. Strittmatter) 60

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 133, Heft 1/2 Januar 1932

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Köln

Die Ausführung der Halbmikrobestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff

Von **H. Berger**

Mit 5 Figuren

(Eingegangen am 3. November 1931)

Wenn man das Buch von Boëtius über „die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs“ [1]) liest, hat man den überzeugenden Eindruck, daß die Ausführung der Mikrokohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung immer nur wenigen, besonders dafür Beanlagten vorbehalten bleiben wird. Für die Ausbildung der Studierenden und für die überwiegende Mehrzahl der Chemiker kommt ihre Anwendung nicht in Frage. So hat denn auch Wieland in der letzten Auflage des Gattermann-Wieland, „Die Praxis des organischen Chemikers“ nur die Makrobestimmung beschrieben. Da aber der Makrobestimmung eine Reihe von Nachteilen anhaften, werden in Zukunft die sogenannten Halbmikromethoden wohl immer mehr in Aufnahme kommen. Diese erfordern nur wenig (25—35 mg) Substanz, keine besondere Waage und eine viel kürzere Zeit.

Eine größere Verbreitung haben diese Methoden durch ihre Aufnahme in das „Organisch-chemische Praktikum“ von Orthner und Reichel [2]) gefunden. Im Kölner chemischen Institut wurden diese Arbeitsweisen ins Praktikum eingeführt, jedoch mit durchaus wechselndem Erfolg. Es wurden daher zuerst einige Abänderungen versucht, um die Methode zu einer durchaus zuverlässigen zu gestalten. Ein voller Erfolg wurde

[1]) Verlag Chemie **1931**.
[2]) Verlag Chemie **1929**.

jedoch nicht erzielt. Die Heizung des Rohres auf 400° geschah elektrisch, da sich so die Temperatur viel leichter konstant halten ließ, als es bei dem stets wechselnden Gasdruck eines Instituts möglich ist. Die Energieaufnahme eines solchen Ofens ist sehr gering. Er kann leicht selbst hergestellt oder von der Firma Gräfenberg u. Co.[1]) bezogen werden. Um eine Temperatur von 400° zu erzielen, braucht man bei 125 V Spannung 7,60 m Chromnickelband von 0,65 mm Dicke und 1 mm Breite. Einzelheiten sind weiter unten mitgeteilt bei der Beschreibung eines Ofens für etwa 750°. Statt des beiderseits offenen Verbrennungsrohres wurde ein Rohr mit Schnabel verwandt und ein Kupferdraht in den Schnabel gelegt, genau so, wie es später beschrieben wird.

Die Absorptionsapparate

Für die Absorption des Wassers dient ein den Blumeschen Absorptionsgefäßen für die Mikrobestimmung nachgebildeter Apparat. Da aber die Wassermengen bei der Halbmikromethode etwas größer sind, so daß nach 3—4 maliger Benutzung das Calciumchlorid zusammenbackt und dadurch der Durchgang der Gase behindert wird, wurde eine gut wirksame Änderung getroffen, die das Gewicht des Apparates nur ganz unbedeutend vergrößert. Der eine Schliffstopfen bekommt einen Boden mit einem feinen Loch, auf das ein Capillarrohr geschmolzen ist. Die Fig. 1 macht die Verhältnisse deutlich und gibt auch die Größenmaße des Apparates an. Der Stopfen bildet so einen Wassersack, und die Füllung ist wenigstens 10—12 mal zu gebrauchen. Statt dieses Wassersackes kann man auch nach dem Vorschlag von Sucharda und Bobranski[2]) den Anfang der Calciumchloridfüllung durch mit Calciumchlorid imprägnierten Bimsstein ersetzen.

Für die Absorption der Kohlensäure wird allgemein Natronkalk empfohlen. Dieser ist auch recht gut brauchbar, wenn, wie es im Praktikum meist der Fall ist, die Analysen alle kurz nacheinander erledigt werden. Liegen aber, wie bei

[1]) Köln-Nippes, Florastr. 67. Preis etwa 40 M.

[2]) „Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organischer Substanzen usw." Vieweg & Sohn, Braunschweig 1929, S. 16.

Doktorarbeiten, mehrere Tage zwischen zwei Analysen, so ist jedesmal eine Neufüllung notwendig. Es wurde daher zunächst wieder Kalilauge benutzt. Durch Anbringung von Schliffen wurde der Bender & Hobeinsche Absorptionsapparat so umgestaltet, daß er die Wägung in mit Sauerstoff gefülltem Zustand erlaubte.

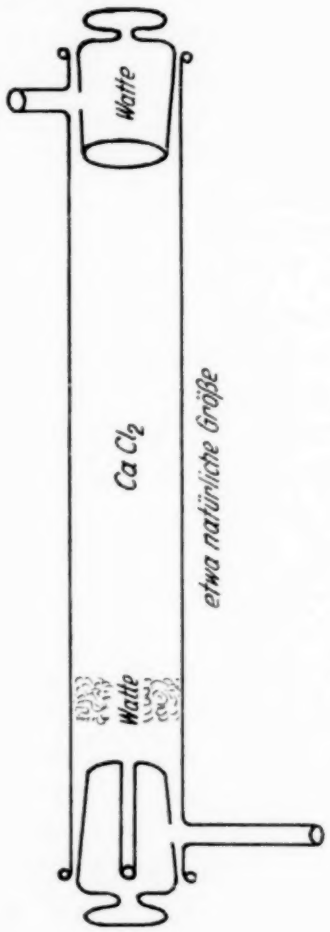


Fig. 1

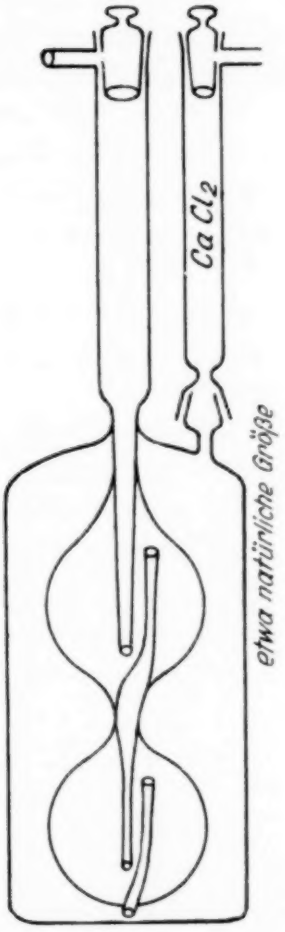


Fig. 2

Das Entleeren und Neufüllen der Apparate mit Kalilauge ist aber ziemlich lästig.

Boëtius macht in seinem eingangs erwähnten Buche auf den Askarit oder Natronasbest, ein amerikanisches Präparat zur Aufnahme der Kohlensäure aufmerksam. Dieses Material ist dazu sehr gut geeignet. Das amerikanische und selbst hergestellte Material ist grau bis schwarz und wird bei

der Benutzung weiß, so daß man am Aussehen schon erkennen kann, wie weit die Füllung verbraucht ist. Die Firma Merck in Darmstadt stellt jetzt auch Natronasbest her, der ebensogut absorbiert, aber von vornherein weiß ist. Der verbrauchte Anteil unterscheidet sich in seinem Aussehen nur sehr wenig vom unverbrauchten. Eines dieser Präparate wird nun wieder in ein beiderseitig durch Schliffe verschlossenes Rohr gefüllt, das man sich aus einem U-Rohr passender Größe mit eingeschliffenen Stopfen leicht selbst machen kann. Über den Natronasbest kommt eine dünne Schicht Watte, dann etwa 2 cm Calciumchlorid, zum Abschluß nochmals Watte. Die Verwendung von Askarit ist die bequemste und gestattet auch eine mehrtägige Pause in den Verbrennungen ohne Neufüllung.

Zur Verbrennung braucht man etwa 25—35 mg Substanz, die im Platinschiffchen abgewogen werden. Wenn die Analysen-

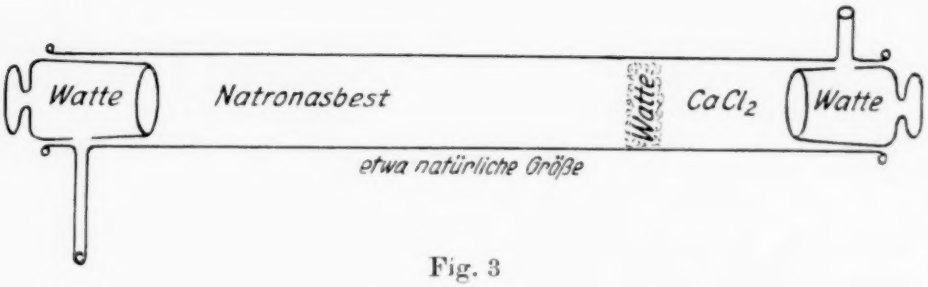


Fig. 3

waage gut ist, ist die Anwendung der Schwingungsmethode überflüssig. Bei Waagen, deren Güte zweifelhaft ist, genügt es, die Substanz nach der Schwingungsmethode zu wiegen. Über die Bedeutung der Wägefehler lese man bei Sucharda und Bobranski (S. 28) nach.

Mit einer so ausgerüsteten Apparatur wurden im Laufe von $^3/_4$ Jahren viele Analysen gemacht. Während die Wasserwerte fast stets zuverlässig waren, streuten die Kohlenstoffwerte gelegentlich ohne erkennbaren Grund. Sie wurden entweder eine Zeitlang zu hoch, um dann während der folgenden Zeit zu niedrig zu bleiben. Wenn man durch das Rohr Sauerstoff bei 400° schickte, nahm das Kohlensäureabsorptionsgefäß stets zu, ohne daß Substanz im Rohr war. Nach etwa 6 Stunden war die Kohlensäureabgabe beendet. Wurde nun eine

Substanz verbrannt, so fehlten bei der ersten Analyse einige Prozente Kohlenstoff. Von der zweiten ab war wieder alles in Ordnung. Ähnliches hat auch Boëtius bei der Untersuchung des Bleidioxyds beobachtet und in seinem Buche über die Fehlerquellen bei der organischen Mikroanalyse mitgeteilt. Warum und wodurch die Rohrfüllung sich so merkwürdig verhielt, ist nicht vollkommen aufgeklärt worden. Vielleicht ist der Grund in folgendem zu finden: Der Mangandioxyd–Bleidioxydkontakt kann seine Indifferenz gegen Kohlensäure nur dann behalten, wenn er nicht wesentlich über 400° erhitzt wird. Nun wurde bei manchen Analysen auch bei langsamem Verbrennen beobachtet, daß der Kontakt bei der Berührung mit den Sauerstoff-Substanzdämpfen in helle Glut geriet. Dadurch wird das Bleisuperoxyd geschädigt, so daß es Kohlendioxyd aufnimmt. Eine genaue Kohlenstoffbestimmung ist so unmöglich. Diese Unsicherheit veranlaßte mich, wieder zur normalen Rohrfüllung mit Kupferoxyd und Bleichromat zurückzukehren. Zur sicheren Verbrennung erfordert der Kupferoxyd–Bleichromatkontakt etwa 700°, der Ofen muß also für diese höhere Temperatur eingerichtet sein. Da aber für die Stickstoffbestimmung die hohe Temperatur ohnehin erforderlich ist, erwächst aus diesem Nachteil ein Vorteil; man braucht nicht zwei besondere Öfen für Kohlenstoff und Wasserstoff einerseits und Stickstoff andererseits, sondern kommt bei Anwendung der unten beschriebenen Einrichtung mit einem Ofen für alle Bestimmungen aus.

Der Ofen

Auf ein Nickelrohr von 28 cm Länge, 15 mm Weite und 1 mm Wandstärke wickelt man unter Verwendung von Glimmer als Isolationsmaterial 3,25 m eines Chromnickelbandes von 0,65 mm Dicke und 1 mm Breite. Zur sicheren Zuleitung des Stromes mißt man für jedes Ende 40 cm mehr ab, die zweimal zusammengelegt und verdrillt werden, so daß 10 cm Heizband von der vierfachen Stärke die Zuleitung bilden. Die Wicklung kann man mit Rohrschellen aus Nickelblech oder einfacher mit 1 mm starkem Chromnickeldraht festwürgen. Man beginnt mit der Wicklung etwa 0,5 cm vom Rohrende und hört 5 cm vor dem anderen Ende auf. Die Wicklung

wird mit zwei Lagen Asbestpapier umgeben; ferner ist mittels zweier Eisenscheiben ein Schutzmantel von 24 cm Länge und 40 mm Durchmesser aufgezogen; dazu eignet sich das Rohr, das zur Installation von Kraftstromleitungen Verwendung findet. Man kann aber auch eine dicke Asbestschnur um den Ofen wickeln und die Unebenheiten mit einer Mischung aus Asbestmehl und Wasserglas glattstreichen. Schöner und besser ist der Schutzmantel. Gegen Rost wird er durch Bekleben mit Asbestpapier und Wasserglas geschützt. Nachdem man einige Glasperlen auf die Zuleitung geschoben und mittels kleiner Klemmen die isolierte Kupferlitze angeschlossen hat, ist der Ofen für die Stickstoffbestimmung fertig. Für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ist noch eine Hohlgranate nötig, um das Bleisuperoxyd auf der günstigsten Temperatur zu halten.[1]) Die Hohlgranate ist 5 cm lang und hat einen Durchmesser von 50 mm. Sie ist aus Messing angefertigt. Die Lötung wird mit Hartlot vorgenommen. Boëtius gibt auf S. 68 seines Buches die entsprechenden Winke. Für die Füllung der Hohlgranate nimmt man am besten Dekalin. Durch die Wärmeleitung des Nickelrohres wird das Dekalin in schwachem Sieden erhalten. Zur Vermeidung von Strahlungsverlusten beklebt man die Granate mit Asbestpapier und Wasserglas.[2])

Die Vergasung der Substanz geschieht mit einem kleineren Ofen, der auf dem Verbrennungsrohr hin und her geschoben werden kann. Ein 65 mm langes, 15 mm weites und 1 mm starkes Nickelrohr wird mit einer doppelten Schicht aus gutem Glimmer umgeben und dieser mit einer Rohrschelle aus Nickelblech festgehalten. Gleichzeitig klemmt man mit letzterer den

---

[1]) Vgl. dazu die Arbeiten von J. Lindner in den Berichten. Letzte Mitteilung: Ber. **64**, 1560 (1931).

[2]) Weygand lehnt in seinem ausgezeichneten Buche „Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie" (Akad. Verlagsges. Leipzig 1931), das mir erst während der Drucklegung dieser Arbeit zugänglich wurde, diese Dubskysche Art der Beheizung der Hohlgranate ab. Seine Einwände sind nur stichhaltig bei Gasbeheizung des Rohres. Wie genaue Messung mit einem Thermoelement zeigte, ist die Temperatur des PbO_2 vollkommen konstant und liegt bei dem Siedepunkt der Granatflüssigkeit.

Anfang der Wicklung fest. Diese besteht aus 3,60 m desselben Heizbandes wie oben. Es wird so aufgewickelt, daß etwa anderthalb Lagen gebraucht werden. Die beiden Lagen werden natürlich durch Glimmer getrennt. Das Ende der Wicklung wird wieder durch eine Rohrschelle aus Nickelblech gehalten. Messing hat sich bei diesem Teil der Verbrennungsöfen nicht bewährt, da es zu schnell verbrennt. Zur Wärmeisolierung nach außen wird die Spule mit Asbestschnur umwickelt und gleichzeitig damit eine Aufhängevorrichtung aus Draht befestigt. Die ganze Spule wird dann noch mit einem Kitt aus Asbestmehl und Wasserglas glattgestrichen, so daß nur die Schrauben der Rohrschellen für den Anschluß freiliegen. Bei voller Belastung werden mit dieser Spule 950° erreicht. Da diese Temperatur nur ganz selten nötig ist, wird noch ein Widerstand von etwa 50 Ohm und 2 Amp. auf die Grundplatte montiert und vorgeschaltet. Der Ofen wird durch eine gewöhnliche Kühlerklammer an ein Stativ geklemmt, auf dessen Grundplatte die elektrische Einrichtung montiert ist. Über dem Ofen befestigt man außerdem einen kräftigen Messingstab, an dem der Vergasungsofen hängt, um ein Durchbiegen des Verbrennungsrohres zu verhindern. Die Einzelheiten gehen aus der Skizze (Fig. 5) und der Fig. 4 mit genügender Deutlichkeit hervor.

Das Rohr und seine Füllung

Das Rohr aus Supremaxglas ist 45 cm lang und hat 13—14 mm äußeren Durchmesser. An dem einen Ende hat es einen Schnabel von 3 cm Länge und 2 mm Weite. Auf einen sauberen Kupferdraht wickelt man etwas Kupferdrahtnetz, so daß der Draht im Rohre festliegt. Er soll am Schnabel herauskommen und in den Ansatz des Calciumchloridröhrchens hineinragen und so durch seine Wärmeleitung sicher das Wasser hinübertreiben. Dann gibt man etwas gut ausgeglühten reinen Asbest ins Rohr und drückt ihn fest. Nun folgt eine Schicht von 3,5 cm tadellosem Bleisuperoxyd. Die Qualität dieses Bleisuperoxyds ist für das Gelingen mancher Analysen entscheidend! Wenn man ein Handelspräparat verwendet, prüfe man unbedingt auf Freiheit von Salpetersäure. Die Farbe des Bleisuperoxyds soll fast schwarz sein.

Der von Boëtius empfohlene Bleisuperoxydasbest empfiehlt sich für die Zentigrammanalyse nicht, da bei der geringen

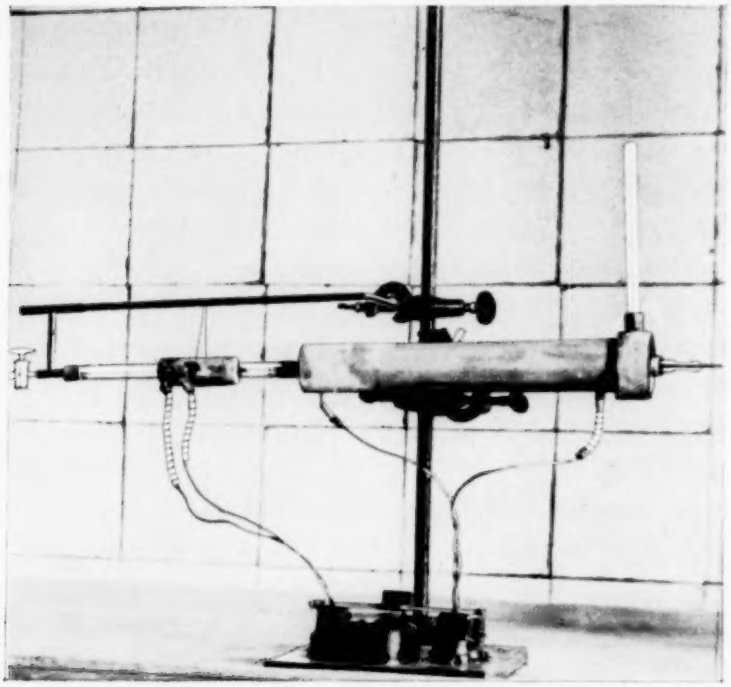


Fig. 4

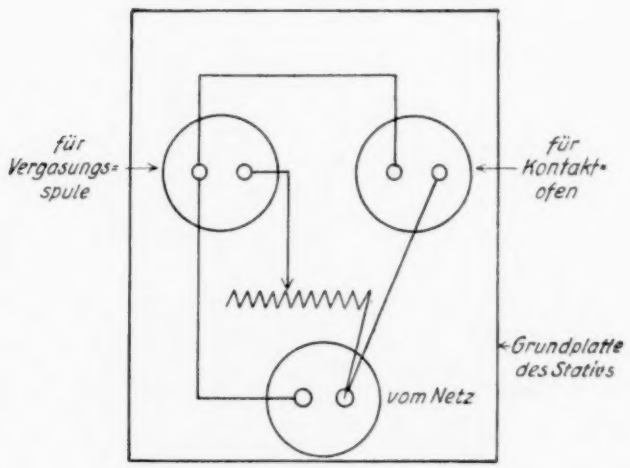


Fig. 5

wirksamen Bleisuperoxydmenge die Rohrfüllung zu oft zu erneuern wäre. Die Bleisuperoxydschicht wird mit einer ganz

dünnen Asbestschicht abgeschlossen und darauf ein Röllchen aus Silberdrahtnetz von 30 mm Länge ins Rohr geschoben. Das Silberdrahtnetz wird mit starker Salpetersäure angeätzt, gut gewaschen und ausgeglüht. Auf das Silber folgt ein Pfropfen von Platinasbest, etwa 25 mm lang. Dieser Pfropfen soll ein zu leichtes Durchströmen der Verbrennungsprodukte durch das Rohr verhindern. Bei etwa 50 mm Druck sollen nicht mehr als 5—6 ccm Sauerstoff pro Minute durch das Rohr gehen. Nun folgt eine 10—12 cm lange Schicht von drahtförmigem Kupferoxyd und Bleichromat, sodann eine etwa 7 cm lange Schicht von Kupferoxyd und als Abschluß ein 1 cm langes Röllchen aus Silberdrahtnetz.

Die Ausführung der Verbrennung

Eine Analyse kann nur dann richtig werden, wenn man sich überzeugt hat, daß beim Durchleiten von Sauerstoff durch das erhitzte Rohr die Absorptionsgefäße nicht schwerer werden.[1]) Das wird dann der Fall sein, wenn die letzte Analyse stimmte, oder wenn das Rohr sorgfältig ausgeglüht war.

Unter Durchleitung eines schwachen Sauerstoffstromes wird zuerst der große Kontaktofen angeheizt. Nach 10 Minuten folgt der kleine Vergasungsofen, den man vor das Platinschiffchen geschoben hat. Wenn dieser dunkle Rotglut erreicht hat, verschiebt man ihn ganz langsam in Richtung des Schiffchens und reguliert so die Verbrennung in der üblichen Weise. Die Hauptsache bei der Analyse ist stets eine geduldige Vergasung der Substanz.

Bei Substanzen, die Stickoxyde oder Ammoniak, das am Platinkontakt zu nitrosen Gasen oxydiert wird, abspalten, ist es zweckmäßig, im geschlossenen Rohr, also ohne zuerst Sauerstoff durchzuleiten, zu verbrennen. Die Stickoxyde werden dann schon an dem glühenden, durch die Substanz selbst reduzierten Kupfer reduziert und das Bleisuperoxyd geschont. Wendet man diese Vorsichtsmaßnahme nicht an, so kann es

[1]) Man vergesse nicht, den Sauerstoff auf Abwesenheit nicht nur von Wasserstoff, sondern auch von Kohlenwasserstoffen zu prüfen. Gelegentlich erlebt man merkwürdige Überraschungen!

trotz der 3,5 cm langen Bleisuperoxydschicht vorkommen, daß nitrose Gase im Calciumchlorid- oder Natronasbestgefäß mitgewogen werden. Mit Diphenylaminschwefelsäure ließ sich nämlich häufig, besonders bei schneller Verbrennung, starke Blaufärbung nachweisen. Als Testsubstanz verwende man Harnsäure! Diese vereinigt alle Untugenden in sich.

Der Rest der Verbrennung erfolgt in üblicher Weise. Es hat sich ergeben, daß wirklich keine besondere Vorsicht nötig ist, um richtig zu verbrennen. Wir haben die Apparatur nun auch schon wieder $^1/_2$ Jahr in Betrieb. Es haben sich keine Schwierigkeiten gezeigt, was ja auch bei der seit Jahrzehnten bewährten Rohrfüllung nicht anders zu erwarten war.

Einige Beleganalysen:[1])

Substanz	Einwaage	Berechnet		Gefunden	
	mg	% C	% H	% C	% H
Acetanilid	35,3	71,08	6,71	71,00	6,89
„	43,2	71,08	6,71	70,95	6,90
Phenylacetamid	30,5	71,08	6,71	71,10	6,80
„	32,2	71,08	6,71	71,06	6,79
Harnsäure	35,7	35,7	2,4	35,87	2,79
„	31,8	35,7	2,4	35,59	2,46
p-Phenylendiessigsäure	36,4	61,8	5,2	61,9	5,4
Isoamylhydrazinoessigsäure	31,3	52,5	10,1	52,3	10,4
Isoamylhydrazinomalonsäure	48,2	43,2	8,2	43,2	7,9
Acenaphthen	35,2	93,5	6,5	93,2	6,6
„	30,7	93,5	6,5	93,3	6,4
Retenchinon	31,6	81,8	6,1	81,7	6,2
„	32,3	81,8	6,1	81,7	6,3

Bestimmung des Stickstoffs

Die einfachste und dabei immer anwendbare Methode zur Bestimmung des Stickstoffs ist auch heute noch die Dumassche. Bei richtiger Ausführung bereitet sie nicht die geringste Schwierigkeit und ist in 35 Minuten zu erledigen.

[1]) Für die Ausführung zahlloser Analysen bin ich Herrn cand. chem. Hans Lingenberg dankbar.

Die Apparatur

Als Ofen nimmt man den oben beschriebenen, nur daß man die Hohlgranate abnimmt. Das Verbrennungsrohr aus Supremaxglas ist 45 cm lang und außen 13—14 mm weit. Am Ende ist es zu einem Schnabel ausgezogen. Zuerst füllt man ein kleines Kupferdrahtnetzröllchen ein, dann folgt eine 8—9 cm lange Schicht drahtförmigen Kupferoxyds, darauf eine 5 cm lange reduzierte Kupferspirale und zum Abschluß ein Asbestbäuschchen. Diese Füllung bleibt dauernd im Rohr. Die jetzt folgende Schicht von etwa 12 cm Kupferoxyd muß nach jeder Verbrennung teilweise ersetzt werden. Zum Füllen des Rohres und zum Mischen mit der Substanz besorgt man sich am besten 2 Glasbirnen mit konischem Hals. In der einen bewahrt man das ausgeglühte, in der anderen das verbrauchte Kupferoxyd auf. Die Birnen werden mit Korken verschlossen, die mit Aluminiumpapier umhüllt sind. Zum Füllen des Rohres stülpt man einfach den Hals der Birne über das Rohr und läßt Kupferoxyd bis zur gewünschten Höhe hineingleiten.

Die Substanz (20—30 mg) wägt man in ein Wägegläschen mit Schliffstopfen ein, das einen verjüngten Hals hat, der in das Verbrennungsrohr paßt. Andererseits muß auf das Wägegläschen auch die Kupferoxydbirne passen. Man kann dann, ohne einen Trichter zu benötigen, die Substanz mit Kupferoxyd mischen und in das Rohr füllen. Zur Bestimmung des Stickstoffs sollte man nämlich immer die Substanz gut mit Kupferoxyd mischen und sie nie aus einem Schiffchen verbrennen. Doch ist diese Unsitte kaum auszurotten.

Das Azotometer sollte den Substanzmengen angepaßt sein und nur 10 ccm fassen. Die Unterteilung in Fünfzigstel Kubikzentimeter sichert völlig ausreichende Genauigkeit.

Die Verbrennung geht in üblicher Weise vor sich.

Nach Abschaltung des Azotometers verschließt man das Rohr mit einer Kappe und läßt unter Kohlensäuredruck erkalten. Die Ablesung des Azotometers kann schon nach 10—15 Minuten erfolgen. Vom Volumen sind 2% für Kohäsion der Kalilauge an der Glaswand abzuziehen. Die Berechnung erfolgt alsdann in der üblichen Weise nach den Küsterschen Tafeln.

Einige Beleganalysen:

Substanz	Einwaage mg	Berechnet %	Gefunden %
p-Xylensäuredihydrazid . .	28,2	25,2	25,3
p-Xylensäurediazid! . . .	24,7	34,4	34,3
Phenylacetamid	35,4	10,4	10,6
Harnsäure	29,8	33,3	33,4
„	27,6	33,3	33,5
Coffein	31,2	28,8	28,9
Pikrinsäure	25,2	18,3	18,4

Fast 100 Analysen verschiedener Stoffe wurden nach diesem Verfahren im hiesigen Institut ohne jede Schwierigkeit gemacht.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. A. Darapsky für sein stetes Interesse und die rege Förderung dieser Arbeit bestens zu danken.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes Prag

Chinolinderivate, XXXIV

Derivate der 2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure und 2-Phenyl-4′-amino-chinolin

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 13. November 1931)

Den Methylester der in der Überschrift genannten Säure haben J. v. Braun und L. Brauns[1]) über das Silbersalz erhalten. — Für die Darstellung der nachfolgend beschriebenen Ester und Amide wurde das Säurechlorid benützt. — Das 2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-hydrazid ist schwer löslich. — Das 4′-Amin wurde vorläufig nach A. W. Hofmann in einer Ausbeute von fast 80% der Theorie und durch Decarboxylierung der 2-Phenyl-4′-amino-chinolin-4-carbonsäure erlangt. — Über die Gewinnung von Derivaten der in Frage stehenden Base wird später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Hermann Ottawa**)

2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-chlorid,

$C_9H_6N.C_6H_4.CO.Cl$

20 g nach H. John[2]) bereitete 2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure (Schmp. 248°) mit 100 ccm Thionylchlorid wie früher[3]) behandelt, liefern 24,1 g weiße Substanz.

0,3322 g Subst.: 22,1 ccm n/10-$AgNO_3$.[4])

$C_{16}H_{11}ONCl_2$ Ber. 21,9 ccm

---

[1]) Ber. **60**, 1256 (1927).
[2]) Dies. Journ. [2] **131**, 274 (1931).
[3]) H. John, dies. Journ. [2] **130**, 316 (1931).
[4]) H. Meyer, Monatsh. **22**, 109, 415 (1901).

2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-äthylester,

$C_9H_5N.C_6H_4.COO.C_2H_5$

2 g Säurechlorid und 30 ccm absoluter Alkohol werden 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Aufarbeitung wie bei bereits mitgeteilten Versuchen angegeben. Ergebnis 1,9 g bei 85—86° schmelzende Substanz. Aus 50 ccm Äther 1,75 g farbloser Nadeln vom Schmp. 87°.

0,1527 g Subst.: 7,3 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{18}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,49 Gef. N 5,38

Der Äthylester löst sich bei Zimmertemperatur leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-β-chloräthylester,

$C_9H_5N.C_6H_4.COO.CH_2.CH_2.Cl$

4 g Säurechlorid und 4 g β-Chloräthylalkohol werden 8 Stunden im Toluolbade erhitzt. Eingießen in Eiswasser, Alkalisieren mit Soda und Waschen liefern 3,7 g Substanz vom Schmp. 96° und 0,4 g Säure. Aus 100 ccm Äther kommen weiße, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 98°.

0,1723 g Subst.: 6,8 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{18}H_{14}O_2NCl$ Ber. N 4,51 Gef. N 4,41

0,2621 g Subst.: 0,1175 g AgCl.

$C_{18}H_{14}NO_2Cl$ Ber. Cl 11,25 Gef. Cl 11,09

Die Löslichkeit des Esters ist der des oben beschriebenen gleich.

2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-n-propylester,

$C_9H_6N.C_9H_4.COO.CH_2.CH_2.CH_3$

2 g Säurechlorid und 30 ccm absoluter n-Propylalkohol werden 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Ergebnis: 2,2 g Substanz vom Schmp. 70—72°. Aus 50 ccm Äther 2,1 g farblose, prismatische Krystalle vom Schmp. 72°.

0,1923 g Subst.: 8,8 ccm N (17°, 736 mm).

$C_{19}H_{17}O_2N_2$ Ber. N 5,21 Gef. N 5,09

Der n-Propylester löst sich wie die vorstehend genannten.

2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-i-propylester,

$C_9H_6N.C_6H_4.COO.CH:(CH_3)_2$

Nach 3stündigem Erwärmen von 2 g Säurechlorid mit 30 ccm i-Propylalkohol 1,7 g Substanz vom Schmp. 73 bis 74° und 0,2 g rückgewonnene Säure. Aus 50 ccm Äther 1,6 g farbloser Nadeln vom Schmp. 75°.

0,2112 g Subst.: 9,7 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{19}H_{17}O_2N_2$ Ber. N 5,21 Gef. N 5,11

Der Ester löst sich wie die früheren.

2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-amid,

$C_9H_6N.C_6H_4.CO.NH_2$

3 g Säurechlorid, mit 50 ccm eisgekühltem, konz. Ammoniak verrieben, liefern nach Waschen und Trocknen 2,7 g Substanz vom Schmp. 233—234°. Umkrystallisation aus 300 ccm Chlorbenzol ergibt haarförmige Krystalle vom Schmp. 234°.

0,1968 g Subst.: 18,8 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{16}H_{12}ON_2$ Ber. N 11,29 Gef. N 11,34

Das Säureamid löst sich bei Zimmertemperatur in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer, etwas leichter in der Hitze.

Chlorhydrat: feine, in der Hitze leicht lösliche Nadeln. Sulfat: Prismen. Nitrat: haarförmige, leicht lösliche Krystalle. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung meist in Rosetten angeordnete, Kaliumchromat haarförmige, Kaliumferrocyanid kleine, undeutlich ausgebildete Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung starker Prismen. Das Pikrat kommt in nadelförmigen, kleinen Krystallen.

2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-diäthylamid,

$C_9H_6N.C_6H_4.CO.N:(C_2H_5)_2$

5 g Säurechlorid und 2,6 g Diäthylamin in 50 ccm Benzol 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, ergeben 3,9 g Substanz vom Schmp. 95—100° und 1,3 g Säure. Lösen der 3,9 g in n/10-Salzsäure, Filtration der Lösung und Alkalisieren mit Ammoniak erhöhen den Schmelzpunkt auf 110—112°. Umkrystallisation aus 60 ccm 70prozent. Alkohol liefert große Nadeln, die scharf bei 112° schmelzen.

0,2357 g Subst.: 23,9 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{20}H_{20}ON_2$ Ber. N 9,14 Gef. N 9,01

Das Diäthylamid ist mit Ausnahme von Äther und Petroläther in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Chlorhydrat: kleine feine, prismatische, sehr leicht lösliche Nadeln. Sulfat und Nitrat sehr leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung lange, farblose, Kaliumchromat prismatische, schwer lösliche Nadeln, Kaliumferrocyanid sehr kleine, schwer lösliche Krystalle. Jod–Jodkalium scheidet aus der schwefelsauren Lösung lange, dunkle Nadeln ab. — Das Pikrat kommt aus Alkohol in kleinen, plattenförmigen Krystallen.

2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-äthanolamid,

$C_9H_6N.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH_2.OH$

5 g Säurechlorid und 5 g β-Amino-äthylalkohol werden 2 Stunden im Pseudo-Cumolbade erhitzt. Ergebnis: 3,7 g Substanz vom Schmp. 180° und 1,4 g rückgewonnene Säure. Lösen des Produktes in n/10-Salzsäure, Filtration, Zugabe von Ammoniak erhöhen den Schmelzpunkt auf 180—182°. Durch Umkrystallisation aus 200 ccm Chlorbenzol werden farblose Nadeln erhalten. Schmp. 182°.

0,2103 g Subst.: 17,9 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,59 Gef. N 9,51

Das Äthanolamid löst sich bei Zimmertemperatur leicht in den gebräuchlichen, aliphatischen Alkoholen, schwer in Benzol, Toluol und Xylol, leichter in Chlorbenzol.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat: feine, farblose, plattenförmige, sehr leicht lösliche Krystalle — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung sehr feine, schwer lösliche, Kaliumchromat kleine Nadeln, Kaliumferrocyanid einen voluminösen Niederschlag. Jod–Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung dunkler Nadeln. Das Pikrat bildet nadelförmige Krystalle.

N,N′-Bis-(2-phenyl-chinolin-4′-carbonsäure)-harnstoff,

$(C_9H_6N.C_6H_4CO.NH)_2CO$

5 g Säurechlorid und 0,6 g Harnstoff werden 10 Stunden im Toluolbade erhitzt. Durch Verreiben mit 2 n/1-Soda, Waschen und Trocknen werden 3,9 g Substanz vom Schmelzpunkt 228—230° und 1,3 g Säure erlangt. Aus 30 ccm Eisessig kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 233°.

0,2008 g Subst.: 23,9 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{23}H_{22}O_3N_4$ Ber. N 10,73 Gef. N 10,62

Der Harnstoff löst sich leicht in heißem Eisessig, schwerer in Chlorbenzol und Nitrobenzol, sehr schwer in den übrigen der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat: sehr feine, lange, in der Hitze lösliche Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung feine lange, Kaliumchromat sehr kleine Nadeln, Kaliumferrocyanid einen flockigen Niederschlag. Jod–Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung eine braune, amorph erscheinende Abscheidung. Das Pikrat kommt aus Alkohol in kleinen, rhombischen Platten.

2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-hydrazid,

$C_9H_6N.C_6H_4.CO.NH.NH_2$

10 g Säurechlorid mit 2,2 g 100prozent. Hydrazinhydrat, wie früher beschrieben, behandelt und der Versuch wie angegeben aufgearbeitet, liefern 9,7 g Substanz vom Schmelzpunkt über 300°. Auskochen mit 200 ccm absolutem Alkohol und Waschen mit 100 ccm heißem Alkohol und Benzol ergibt 9,2 g eines rein weißen Produktes vom Schmelzpunkt über 300°.

0,2304 g Subst.: 33 ccm N (20°, 739 mm).

$C_{16}H_{13}ON_3$ Ber. N 15,96 Gef. N 15,87

Das Säurehydrazid löst sich sehr schwer in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in 2n/1- und n/2-Mineralsäuren, fast nicht in konz. Essigsäure.

Benzyliden-(2-phenyl-chinolin-4′-carbonsäure)-hydrazid,

$C_9H_5N.C_6H_4.CO.NH.N:CH.C_6H_5$

2 g Säurehydrazid werden mit 0,9 g Benzaldehyd in 50 ccm absolutem Alkohol 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird abgesaugt und mit heißem Alkohol und Benzol gewaschen. Menge: 2,2 g. Schmelzpunkt über 300°. Eine Mischschmelzpunktsbestimmung mit dem Ausgangsmaterial ergibt — unter Braunfärbung 280—297—298°.

0,1743 g Subst : 18,8 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{23}H_{17}ON_3$ Ber. N 11,96 Gef. N 12,05

Die Benzylidenverbindung ist in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

2-Phenyl-4′-amino-chinolin,

$C_9H_6N.C_6H_4.NH_2$

3 g Säureamid (Schmp. 234°) werden portionsweise mit einer Lösung von 13,2 g Ätzkali und 2 ccm Brom in 400 ccm Wasser verrieben, die Aufschlämmung auf 80—90° erwärmt, hierauf 24 Stunden in Eis stehen gelassen, der Niederschlag neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Menge: 2,3 g. Schmp. 96—105°. Lösen in 100 ccm n/2-Salzsäure, Filtration und Fällen mit Ammoniak ergeben ein bei 132° schmelzendes Produkt. Aus 60 ccm 70prozent. Alkohol kommen gelbe Prismen vom Schmp. 134°. — Eine Mischschmelzpunktsbestimmung mit der durch Decarboxylierung der 2-Phenyl-4′-amino-carbonsäure erhaltenen, analog gereinigten Substanz läßt keine Depression beobachten.

0,1937 g Subst.: 22,0 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$ Ber. N 12,42 Gef. N 12,49

Das Amin löst sich bei Zimmertemperatur leicht in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, Essigester, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Äther.

Chlorhydrat: rotgelbe, große, leicht lösliche Prismen, Sulfat: sehr feine, lange Nadeln. Nitrat: sehr kleine, leicht lösliche Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung lange Nadeln, Kaliumchromat und Kaliumferrocyanid undeutlich krystallisierte Niederschläge. Jod-Jodkalium scheidet aus der schwefelsauren Lösung haarförmige Krystalle ab. Das Pikrat stellt kleine Rhomboeder dar, die bei 181° schmelzen.

Die Base löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Diese Lösung wird auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure oder Natriumnitrit dunkelgelb.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag

Über das 2-Methyl-5-amino-pyridin und seine Derivate

Von **Roderich Graf**

(Eingegangen am 11. November 1931)

Die von Ladenburg[1]) erstmalig aus dem Aldehydkollidin durch gemäßigte Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltene 6-Methylnicotinsäure wurde bisher wenig bearbeitet. Da in anderem Zusammenhang (vgl. die folgende Abhandlung) die Darstellung der 5-Chlorpicolinsäure geboten war und deren Gewinnung über das durch Abbau der Methylnicotinsäure erhaltene 5-Amino-2-picolin und weiterhin über das 5-Chlor-2-picolin durch Oxydation des letzteren mittels Kaliumpermanganat möglich erschien, wurde gleichzeitig eine Reihe von Derivaten der Methylnicotinsäure einer näheren Untersuchung unterzogen.

Die Darstellung des als Ausgangsmaterial verwendeten 2-Methyl-5-äthylpyridins (Aldehydkollidins) erfolgte nach einer der Vorschriften des D.R.P. 249184[2]), das die früher übliche Darstellungsmethode[3]) aus Aldehydammoniak und Paraldehyd dadurch vereinfacht, daß auf die besondere Herstellung des Aldehydammoniaks verzichtet wird. Die Bildung des Aldehydkollidins erfolgt vielmehr schon durch Einwirkung von Ammoniak auf Paraldehyd in Gegenwart von Ammoniumsalzen bei einer 180° nicht übersteigenden Temperatur. Wenn auch die in der Patentvorschrift angegebene Ausbeute nicht erzielt wurde, so befriedigte sie doch wegen der einfachen Arbeitsmethode.

---

[1]) Ann. Chem. **247**, 42 (1888).
[2]) Frdl. **14**, 540.
[3]) H. Meyer u. A. Staffen, Monatsh. **34**, 519 (1913).

Die Oxydation des Aldehydkollidins erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Ladenburg. Kleinere Mengen mitgebildeter Isocinchomeronsäure ließen sich im weiteren Arbeitsgange leicht abscheiden. Die Isolierung der Methylnicotinsäure erfolgte über das Kupfersalz, dessen von E. Benary und H. Psille[1]), abweichend von Ladenburgs Befund, angegebene Zusammensetzung bestätigt werden konnte.

Während Nicotinsäure oder ihr Chlorhydrat mit siedendem Thionylchlorid glatt unter Bildung des Säurechloridchlorhydrats reagiert, zeigte das Methylnicotinsäurechlorhydrat gegen dieses Reagens ein durchaus anderes Verhalten. Bei einer wesentlich unter dem Siedepunkt des Thionylchlorids liegenden Temperatur war keine Einwirkung dieses Reagens auf das Säurechlorhydrat zu beobachten. In siedendem Thionylchlorid dagegen löste sich das Chlorhydrat unter Bildung eines intensiv grün-rotbraun fluorescierenden Farbstoffes, auf dessen Untersuchung in dieser Arbeit nicht eingegangen wurde.

Der Abbau der Methylnicotinsäure zum 2-Methyl-5-aminopyridin wurde sowohl nach der Methode von Curtius als auch nach der von Hofmann durchgeführt. Bemerkenswert war, daß das aus dem Äthylester mittels Hydrazinhydrat dargestellte Hydrazid bei der Umsetzung zum Azid bedeutende Mengen des sekundären Hydrazids lieferte. Die Verkochung des Azids mit verdünnter Essigsäure lieferte als Hauptprodukt das Harnstoffderivat und nur in untergeordneter Menge das Aminopicolin. In besserer Ausbeute wurde letzteres im Wege über das Urethan erhalten, das sich durch konz. Kalilauge glatt verseifen ließ. Auch der Abbau des Methylnicotinsäureamids mit Natriumhypochlorit lieferte in befriedigender Ausbeute das Aminopicolin. Dieses ist im Gegensatz zum 3-Aminopyridin nicht hygroskopisch und zeichnet sich durch gute Krystallisationsfähigkeit aus. An dieser Stelle sei erwähnt, daß die Substanzen dieser Reihe sich im allgemeinen als schwerer löslich erwiesen und einen höheren Schmelzpunkt zeigten als die entsprechenden nichtmethylierten Substanzen.

Das aus dem Aminopicolin über die Diazoverbindung erhaltene 5-Chlor-2-picolin erwies sich als identisch mit dem

[1]) Ber. 57, 833 (1924).

Chlorpicolin, welches Ost[1]) in seiner Arbeit über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Komenaminsäure beschrieb und durch Reduktion seines Pentachlorpicolins mit Jodwasserstoffsäure erhielt. Ferner erwies sich die durch Oxydation des 5-Chlor-2-picolins erhaltene 5-Chlorpyridin-2-carbonsäure als identisch mit der vom genannten Autor an gleicher Stelle beschriebenen Chlorpicolinsäure. Ost stellte letztere durch Reduktion einer Dichlorpicolinsäure mit Jodwasserstoffsäure dar, die er aus dem erwähnten Pentachlorpicolin durch Verseifen mit 80prozent. Schwefelsäure gewinnen konnte. Dadurch ist die bisher nur auf Grund von Analogieschlüssen[2]) angenommene 5-Stellung der einen der beiden Hydroxylgruppen der Komenaminsäure sichergestellt (vgl. die Formelreihe der folgenden Abhandlung S. 39).

Aus dem 5-Amino-2-picolin wurden noch über die Diazoverbindung in üblicher Weise das Oxy-, Jod- und Brom-picolin dargestellt. Die beiden letzteren wurden mittels Kaliumpermanganat zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydiert.

Beschreibung der Versuche

Darstellung des Aldehydkollidins und dessen Oxydation zur 6-Methyl-nicotinsäure

Von den verschiedenen Ammoniumsalzen, welche in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak die Bildung von Aldehydkollidin aus Paraldehyd nach D.R.P. 349184 bewirken, erwies sich Ammoniumacetat am geeignetsten.

In 120 g konz. Ammoniak wurden 60 g Eisessig unter Kühlung eingetragen und mit 270 g Paraldehyd 6 Stunden im Autoklaven auf 180° erhitzt. Das dunkelbraun gefärbte Reaktionsprodukt wurde mit einem Überschuß festen Ätzkalis versetzt und das gebildete Aldehydkollidin mit Wasserdampf übergetrieben. Das ölig obenauf schwimmende Kollidin wurde abgetrennt und die wäßrige Lösung zur Gewinnung des darin gelösten Kollidins in den Dampfentwickler zurückgegossen. Das

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 278 (1883).

[2]) H. Meyer, Monatsh. 26, 1324 (1905); Peratoner, Gaz. chim. ital. 41, II, 627 (1911); Peratoner u. F. C. Pallazzo, Gaz. chim. ital. 36, I, 7 (1906).

von mehreren Ansätzen gesammelte Rohkollidin wurde über Stangenkali getrocknet und zweimal fraktioniert. Die Ausbeute an reinem Kollidin (Sdp. 175°) aus elf derartigen Ansätzen betrug 950 g.

Eine Lösung von 260 g Kaliumpermanganat in 13 Liter Wasser wurde mit 50 g Kollidin versetzt und unter wiederholtem Umschütteln 2 Tage stehen gelassen. Zur vollständigen Entfärbung wurde noch kurz erwärmt. Nach dem Abfiltrieren und Auskochen des Braunsteins wurden die von je vier Oxydationen vereinigten Filtrate auf etwa 500 ccm eingedampft. Die Lösung wurde mit 50prozent. Schwefelsäure bis zur deutlichen Rötung von Lackmus versetzt und das nach dem Erkalten ausgeschiedene Kaliumsulfat abgesaugt. Es war notwendig, der bei der Oxydation in geringer Menge mitgebildeten Isocinchomeronsäure durch mehrtägiges Stehen Zeit zu lassen, sich als sandiges Pulver abzuscheiden. Die von der Isocinchomeronsäure befreite Lösung wurde in der Siedehitze mit einem Überschuß von kaltgesättigter Kupferacetatlösung versetzt und die Methylnicotinsäure als giftgrünes Kupfersalz gefällt. Eine Acetylbestimmung bestätigte die von E. Benary und H. Psille gefundene Zusammensetzung

$$C_{14}H_{12}O_4N_2Cu \,.\, (C_2H_3O_2)_2Cu \,.$$

0,3978 g Subst. verbrauchten 15,55 ccm n/10-KOH (nach Freudenberg-Harder).

$2(C_7H_6O_2N)_2Cu.(C_2H_3O_2)_2Cu$ (Ladenburg) Ber. C_2H_3O 10,09

$(C_7H_6O_2N)_2Cu.(C_2H_3O_2)_2Cu$ (E. Benary u. H. Psille)

Ber. C_2H_3O 16,64 Gef. C_2H_3O 16,81

Das Kupfersalz wurde in salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff umgesetzt und das Filtrat vom Kupfersulfid zur Trockne eingedampft. Das rohe Methylnicotinsäurechlorhydrat bildete gelbliche, in Wasser leicht lösliche Krystallkrusten. Die Ausbeute aus je vier Ansätzen betrug 150 g.

6-Methyl-nicotinsäure-methylester

Dargestellt aus dem Säurechlorhydrat und methylalkoholischer Salzsäure in üblicher Weise. Der rohe Ester erstarrt beim Stehen über konz. Schwefelsäure krystallinisch und bildet, durch Vakuumdestillation gereinigt, eine farblose, grobkrystal-

linische Masse vom Schmp. 32°. Die Substanz zeigt die bei Pyridinhomologen beobachtete Eigenschaft, in heißem Wasser schwerer löslich zu sein als in kaltem. Die kaltgesättigte wäßrige Lösung der Substanz trübt sich beim Erwärmen und scheidet den Ester ölig aus. Beim Abkühlen tritt wieder klare Lösung ein. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Ligroin und Alkohol.

0,2536 g Subst.: 0,3979 g AgJ.

$C_8H_9O_2N$ Ber. OCH_3 20,53 Gef. OCH_3 20,73

6-Methyl-nicotinsäure-äthylester

In eine Mischung von 47 ccm konz. Schwefelsäure und 63 ccm absolutem Äthylalkohol wurden 38 g gepulvertes, bei 110° getrocknetes Methylnicotinsäurechlorhydrat in kleinen Portionen eingetragen. Zur vollständigen Veresterung wurde noch 4 Stunden im Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Durch Neutralisieren mit konz. Sodalösung wurde der Ester ölig abgeschieden und in Chloroform aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der rohe Ester im Vakuum destilliert und ging bei 15 mm Hg bei etwa 130° als farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch über. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 27 g. Siedepunkt bei normalem Druck 222—224° unter schwacher Zersetzung (nach Emich). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol, wenig löslich in Wasser.

0,1149 g Subst.: 0,1621 g AgJ.

$C_9H_{11}O_2N$ Ber. OC_2H_5 27,28 Gef. OC_2H_5 27,07

6-Methyl-nicotinsäure-amid

20 g Äthylester wurden mit 200 ccm konz. Ammoniak mehrere Stunden bis zur völligen Lösung geschüttelt. Nach einigem Stehen schied sich die Hauptmenge des Amids krystallinisch ab, der Rest konnte durch Einengen gewonnen werden. Durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle wurden farblose Nädelchen vom Schmp. 194° erhalten. Schwer löslich in siedendem Benzol, leichter in Toluol, leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem.

0,0239 g Subst.: 4,36 ccm N (19°, 738 mm).

$C_7H_8ON_2$ Ber. N 20,59 Gef. N 20,63

6-Methyl-nicotinsäure-hydrazid

27 g Äthylester wurden mit 13 g Hydrazinhydrat solange im Lichtbade erwärmt, bis die Flüssigkeit homogen erschien. Das rohe Hydrazid wurde durch Erhitzen in offener Schale auf dem Wasserbade vom überschüssigen Hydrazinhydrat befreit. Die Ausbeute betrug 24 g. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bildete die Substanz farblose Krystallblättchen vom Schmp. 133—135°. Leicht löslich in kaltem Wasser, weniger leicht in Alkohol.

0,0301 g Subst.: 7,18 ccm N (18°, 754 mm).

$C_7H_9ON_3$ Ber. N 27,81 Gef. N 27,76

Benzal-6-methyl-nicotinsäure-hydrazid

Eine alkoholische Lösung von 1 g Hydrazid wurde mit 1 g Benzaldehyd versetzt und einige Zeit im Lichtbade erwärmt. Beim Erkalten fiel das Benzalderivat als dicker Krystallbrei aus und bildete nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol farblose, sternchenförmig angeordnete Nädelchen vom Schmp. 184—185°. Fast unlöslich in Wasser.

0,0284 g Subst.: 4,65 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{14}H_{13}ON_3$ Ber. N 17,6 Gef. N 18,3

o-Chlorbenzal-6-methyl-nicotinsäure-hydrazid

Analog dargestellt. Aus Alkohol wasserklare derbe Krystalle oder farblose kugelig angeordnete Nädelchen vom Schmp. 183—184°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

0,0326 g Subst.: 4,29 ccm N (16°, 735 mm). — 0,1234 g Subst. 0,0663 g AgCl.

$C_{14}H_{12}ON_3Cl$	Ber. N 15,36	Cl 12,96
	Gef. „ 15,03	„ 13,29

Vanillal-6-methyl-nicotinsäure-hydrazid

Scheidet sich beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung der Komponenten in gelblichen Krystallkrusten ab. Aus viel heißem Alkohol nach Zusatz von Wasser farbloses, mikrokrystallinisches Pulver vom Schmp. 245—246° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, unlöslich in Wasser.

0,0118 g Subst.: 1,52 ccm N (22°, 736 mm). — 0,0466 g Subst.: 0,0388 g AgJ.

$C_{15}H_{15}O_3N_3$	Ber. N 14,74	OCH_3 10,88
	Gef. „ 14,16	„ 11,01

6-Methyl-nicotinsäure-azid

In eine stark gekühlte Lösung von 24 g Hydrazid in 160 ccm n-Salzsäure wurde unter fortwährendem Rühren eine Lösung von 16 g Kaliumnitrit in 25 ccm Wasser eintropfen gelassen. Nach Zusatz fast der gesamten Menge der Nitritlösung erstarrte plötzlich die Flüssigkeit zu einem dicken Brei. Nach kurzem Stehen wurde das Azid abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und scharf abgepreßt. Das Filtrat schied bei längerem Stehen in ansehnlicher Menge eine gelbliche Substanz aus, die sich bei näherer Untersuchung nicht, wie zunächst zu vermuten war, als das Harnstoffderivat, sondern als das sekundäre Hydrazid der Methylnicotinsäure (vgl. unten) erwies. Ausbeute an lufttrockenem Azid 18 g. Zur Reindarstellung wurde ein Teil mit absolutem Äther unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren vom Ungelösten und Abdunsten des Äthers hinterblieb das reine Azid als farblose Krystallmasse vom Schmp. 44—45°. Beim Erhitzen am Metallspatel verbrennt die Substanz rasch mit stark leuchtender Flamme ohne Detonation. Schon geringe Mengen des trockenen Azides reizen außerordentlich zum Nießen und bewirken starkes Brennen auf den Schleimhäuten. Die kaltgesättigte wäßrige Lösung der Substanz trübt sich beim Erwärmen, wird jedoch bei stärkerem Erwärmen wieder klar. Die gleiche Erscheinung ist beim Abkühlen der heißen Lösung zu beobachten. Das Azid ist gegen kochendes Wasser verhältnismäßig resistent und mit Wasserdampf leicht flüchtig.

Sek.-Di-(6-methyl-nicotinsäure)-hydrazid

Die aus der Mutterlauge des Azids nach längerem Stehen ausgeschiedene gelbliche Substanz bildete beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle fast farblose Blättchen vom Schmp. 247—250°. Löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, sehr schwer löslich in Alkohol. Durch die Stickstoffbestimmung war zunächst keine sichere Entscheidung zwischen dem Vorliegen des Harnstoffderivates oder des Dihydrazids zu treffen.

0,0247 g Subst.: 4,70 ccm N (24°, 732 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_4$ Ber. N 20,74 Gef. N 21,02

Das inzwischen dargestellte Harnstoffderivat zeigte jedoch andere Eigenschaften, und folgende Beobachtungen bekräftigten die Vermutung, daß das Dihydrazid vorlag.

5 g der Substanz wurden mit 50 ccm konz. Salzsäure 8 Stunden unter Rückfluß gekocht und die erhaltene Lösung am Wasserbade zur Trockene eingedampft. Nach dem Aufnehmen mit Wasser wurde ein Teil dieser Lösung mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung versetzt, die beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung entfärbt wurde. Die Hauptmenge der Lösung wurde mit Kupferacetatlösung aufgekocht, wobei unter Stickstoffentwicklung ein grünlicher, feinkrystallinischer Niederschlag ausfiel. Dieser gab sich durch sein Verhalten gegen Lauge (Abscheidung von rotem Kupferoxydul) als Cuprosalz zu erkennen und enthielt reichlich Chlor. Offenbar handelte es sich um ein Doppelsalz von Kupferchlorür mit dem Cuprosalz der Methylnicotinsäure. Bei der Umsetzung mit Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung und Eindampfen des Filtrats vom Kupfersulfid hinterblieb ein Rückstand, dessen wäßrige Lösung beim Erhitzen mit Kupferacetatlösung das charakteristische, giftgrüne Kupfersalz der Methylnicotinsäure lieferte. Diese Beobachtungen zeigten, daß die Substanz den Säurerest der Methylnicotinsäure in einer Gruppierung an Hydrazin gebunden enthielt, wie sie die Dihydrazide aufweisen. Die Identität der Substanz mit dem Dihydrazid wurde vollends durch die Hydrazostickstoffbestimmung bestätigt.

0,4930 g Substanz wurden mit 20 ccm konz. Salzsäure 8 Stunden lang im Sandbade unter Rückfluß gekocht und die klare Lösung auf 100 ccm aufgefüllt. Die eigentliche Bestimmung wurde in einem Methoxylkölbchen ausgeführt, dessen Öffnung mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen war. Die eine Bohrung trug einen Tropftrichter, durch die andere führte ein Gasableitungsrohr. Nach dem Einfüllen von 10 ccm der Lösung wurde das in den Kolben ragende, zu einer Capillare ausgezogene Rohr des Tropftrichters mit ausgekochtem Wasser angefüllt. Unter Durchleiten von Kohlendioxyd wurde durch Auskochen der im Kolben befindlichen Lösung sowohl die Flüssigkeit, als auch das Gefäß luftfrei gemacht und sodann an ein mit 50prozent. Kalilauge gefülltes Azotometer von 8 ccm Fassungsraum angeschlossen. Nach abgestellter Kohlendioxydzufuhr wurden aus dem Tropftrichter 15 ccm gesättigte luftfreie Kupfersulfatlösung zufließen gelassen und die Flüssigkeit 15 Minuten in gelindem Sieden erhalten. Hierauf wurde der entwickelte Stickstoff durch Kohlendioxyd verdrängt.

0,0493 g Subst.: 4.45 ccm N (23°, 744 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_4$ Ber. Hydrazo-N 10,37 Gef. Hydrazo-N 10,18

6-Methyl-nicotinsäure-anilid

1 g Azid wurde durch Erwärmen mit 50 ccm absolutem Äther in Lösung gebracht und mit 1,5 g frisch destilliertem Anilin versetzt. Beim Abdunsten des Äthers und Erwärmen

des Rückstandes im Lichtbade trat Entwicklung von Stickstoffwasserstoffsäure ein, wobei die anfangs zähflüssige Masse krystallinisch erstarrte. Zur Entfernung überschüssigen Anilins wurde mit verdünnter Essigsäure verrieben, abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Die Substanz bildete nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol feine, farblose Nädelchen vom Schmp. 134—137°. Löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser.

0,0222 g Subst.: 2,76 ccm N (22°, 741 mm).

$C_{13}H_{12}ON_2$ Ber. N 13,20 Gef. N 14,00

N-[6-Methyl-(3-pyridoyl)]6-methyl-3-amino-pyridin

Aus 1 g reinem Azid und 1 g 2-Methyl-5-amino-pyridin in gleicher Weise wie oben. Das Rohprodukt wurde durch Verreiben mit Wasser vom überschüssigen Aminopicolin befreit. Aus heißem Alkohol glänzende, farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 275—277° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser.

0,0278 g Subst.: 4,70 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{13}H_{13}ON_3$ Ber. N 18,5 Gef. N 19,36

2-Methyl-5-carbäthoxy-amino-pyridin

10 g lufttrockenes Azid wurden mit 100 ccm absolutem Alkohol bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten schied sich das Urethan grobkrystallinisch ab. Aus heißem Alkohol farblose Nadeln, aus heißem Wasser farblose Blättchen vom Schmp. 132—133°. Leicht löslich in heißem Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol und kaltem Wasser.

0,0176 g Subst.: 1,89 ccm N (24°, 737 mm). — 0,2661 g Subst.: 0,3511 g AgJ.

$C_9H_{12}O_2N_2$ Ber. N 15,56 OC_2H_5 25,01
Gef. „ 15,50 „ 25,31

Symm.-Di-[2-methyl-(5-pyridoyl)]-harnstoff

1 g Azid wurde mit 100 ccm Wasser bis zum Verschwinden des stechenden Geruches des Azides unter Rückfluß gekocht. Dabei fiel das Harnstoffderivat als farbloser, feinkrystallinischer Niederschlag vom Schmp. 285—288° (Zers.) aus. Leicht lös-

lich in verdünnten Säuren, sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform und Benzol. Die gesättigte Lösung in verdünnter Essigsäure scheidet die Substanz auf Zusatz von viel Natriumacetatlösung in Form kleiner Blättchen aus. Auch die Verkochung des Azids mit Essigsäure liefert als Hauptprodukt das Harnstoffderivat.

0,0259 g Subst.; 5,42 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{13}H_{14}ON_4$ Ber. N 23,14 Gef. N 23,42

Die Substanz wird bei 10stündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 130° glatt in Kohlendioxyd und 2-Methyl-5-aminopyridin-chlorhydrat gespalten.

2-Methyl-5-amino-pyridin

1. Durch Verkochung des Azids mit Essigsäure: Aus 24 g Hydrazid frisch dargestelltes, noch feuchtes Azid wurde in 60 ccm verdünnter Essigsäure (1 : 1) gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Stickstoff–Kohlendioxydentwicklung wurde mit Lauge neutralisiert, wobei in reichlicher Menge eine schwer lösliche Substanz ausfiel, die als Harnstoffderivat identifiziert werden konnte. Der Niederschlag wurde abgesaugt, die Lösung mit konz. Kalilauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdunsten 3,7 g Aminopicolin als gelbbraune Krystallmasse. Im Vakuum sublimierte die Substanz schon bei 80° in derben, farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen vom Schmp. 95—96°. Sehr leicht löslich in Wasser, Chloroform, heißem Benzol, etwas schwerer löslich in Äther, kaltem Benzol, fast unlöslich in konz. Lauge und Petroläther. Die Substanz ist im Gegensatz zum 3-Aminopyridin nicht hygroskopisch.

0,0311 g Subst.: 6,95 ccm N (18°, 755 mm).

$C_6H_8N_2$ Ber. N 25,92 Gef. N 26,04

2. Aus dem Azid über das Urethan: 34 g lufttrockenes Azid wurden mit 200 ccm absolutem Alkohol bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung verkocht, der überschüssige Alkohol am absteigenden Kühler abdestilliert und das zurückbleibende rohe Urethan mit 100 ccm 40prozent. Kalilauge durch Erhitzen im Wasserbade unter Rückfluß verseift. Nach beendeter

Reaktion hatte sich das Aminopicolin als braun gefärbte, obenauf schwimmende, ölige Schicht abgeschieden und wurde in Äther aufgenommen. Die alkalische Unterlauge wurde noch wiederholt ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterließen nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 21 g Aminopicolin als gelbliche, blättrige Krystallmasse.

3. Aus dem Amid durch Abbau nach Hofmann: 40 g zerriebenes 6-Methylnicotinsäureamid wurden in 800 ccm 10prozent. Kalilauge eingetragen, 285 ccm Natriumhypochloritlösung (hergestellt nach Raschig) zugesetzt, auf 80° erwärmt und eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gehalten. In die erkaltete Flüssigkeit wurde unter Kühlung festes Ätzkali bis zur Sättigung eingetragen, wodurch die Hauptmenge des Aminopicolins als gelbbraune Krystallmasse ausgeschieden wurde. Nach dem Absaugen wurde die alkalische Mutterlauge mit Benzol ausgeschüttelt und das rohe Aminopicolin in siedendem Benzol gelöst. Beim Abkühlen wurden dicke, oft mehrere Zentimeter lange Krystallnadeln erhalten. Die benzolische Mutterlauge lieferte beim Einengen weitere Mengen der Substanz. Die Ausbeute an reinem Aminopicolin betrug 18 g.

2-Methyl-5-amino-pyridin-dichlorhydrat

0,5 g Methylaminopyridin wurden in einigen Kubikzentimetern verdünnter Salzsäure gelöst und zur Trockne abgedampft. Aus der alkoholischen Lösung des Rückstandes schieden sich nach dem Versetzen mit Äther farblose Nadeln vom Schmp. 215—218° (unter Bräunung) ab. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer löslich in Äther. Das Aminopicolin bindet ebenso wie das 3-Aminopyridin zwei Mole Chlorwasserstoff.

0,1510 g Subst.: 0,2381 g AgCl.

$C_6H_{10}N_2Cl_2$ Ber. Cl 39,18 Gef. Cl 39,01

2-Methyl-5-acetyl-amino-pyridin

0,5 g Aminopicolin wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt und sodann zur Trockne abgedampft. Aus Chloroform bei Zusatz von Petroläther farblose Nädelchen vom Schmp. 122—123°. Sehr leicht löslich

in Wasser, leicht löslich in Chloroform und siedendem Äther, schwer löslich in Ligroin.

0,0202 g Subst.: 3,35 ccm N (22°, 734 mm).

$C_8H_{10}ON_2$ Ber. N 18,67 Gef. N 18,54

2-Methyl-5-benzoyl-amino-pyridin

0,5 g Aminopicolin wurden in 30 ccm 10prozent. Kalilauge gelöst und mit 1 ccm Benzoylchlorid geschüttelt. Das Benzoylderivat fiel bald als gelbliche, zähflüssige Masse aus, die erst nach längerem Stehen fest wurde. Das Produkt, das hartnäckig Benzoylchlorid zurückhielt, wurde in wenig Alkohol gelöst und unter einer Glocke über Wasser bis zum Auskrystallisieren stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Äther fein verrieben und abgesaugt. Erst nach dieser Vorbehandlung gelang es, die Substanz, die beim Umkrystallisieren die Tendenz hatte, ölig auszufallen, aus der alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz als feine, farblose Nädelchen vom Schmp. 110—111° zu erhalten. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

0,0387 g Subst.: 4,54 ccm N (22°, 732 mm).

$C_{13}H_{12}ON_2$ Ber. N 13,22 Gef. N 13,07

2-Methyl-5-chlor-pyridin

In Anlehnung an die Vorschrift von H. Erdmann[1]) zur Darstellung von o-Chlortoluol aus o-Toluidin wurde 2-Methyl-5-aminopyridin in salzsaurer Lösung diazotiert und mit Kupferchlorür zum 2-Methyl-5-chlor-pyridin umgesetzt.

20 g Aminopicolin wurden in 52 ccm konz. Salzsäure und 120 ccm Wasser gelöst. Nach dem Einkühlen der Lösung in einem Kältegemisch wurden noch 140 g fein zerschlagenes Eis zugesetzt und unter Rühren eine Lösung von 14 g Kaliumnitrit in 100 ccm Wasser rasch zutropfen gelassen. Die diazotierte Lösung wurde nun unter starkem Rühren zu einer mit 20 g Eis versetzten Kupferchlorürlösung, die aus 8,8 g Kupferchlorid, 4,3 g Kupfer, 37 ccm konz. Salzsäure und 8 ccm Wasser hergestellt war, gegossen. Die Abspaltung des Stick-

[1]) Ann. 272, 145 (1892).

stoffs trat bereits in der Kälte fast momentan ein. Das aus der salzsauren Lösung durch Übersättigen mit konz. Kalilauge in Freiheit gesetzte Chlorpicolin wurde mit Wasserdampf als leichtflüchtiges, gelbliches, in Wasser untersinkendes Öl von intensivem Pyridingeruch übergetrieben. Ausbeute 5,2 g. Durch Eindampfen des mit Salzsäure angesäuerten, wäßrigen Destillates konnten noch 6 g Chlorhydrat des Chlorpicolins gewonnen werden.

Zur Analyse wurde eine kleine Menge des Öls durch Stehenlassen über konz. Schwefelsäure von Wasser befreit. Sdp. 163° (nach Emich). Bei starkem Abkühlen erstarrte die Substanz zu einer grobkrystallinen Masse vom Schmp. 19°. Gibt mit Salzsäure ein leicht dissoziierendes Chlorhydrat. Die Eigenschaften des Ostschen Chlorpicolins stimmen mit allen des hier beschriebenen überein.

0,0798 g Subst.: 0,0887 g AgCl.

C_6H_6NCl Ber. Cl 27,8 Gef. Cl 27,5

5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure

5,5 g Chlorpicolin wurden mit einer Lösung von 13,5 g Kaliumpermanganat in 600 ccm Wasser im siedenden Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Nach 6 Stunden war die Lösung entfärbt. Das unangegriffene Chlorpicolin wurde durch Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen. Nach dem Absaugen des Braunsteins wurde das Filtrat stark eingeengt und die Chlorpicolinsäure durch Zusatz von verdünnter Salzsäure als dicker, feinkrystallinischer Brei ausgefällt. Ausbeute 3,4 g. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser farblose, verästelte Nädelchen vom Schmelzpunkt 169—170°, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren.

0,4570 g Substanz verloren bei 110° 0,0502 g H_2O.

$C_6H_4O_2NCl.H_2O$ Ber. H_2O 10,2 Gef. H_2O 10,9

Die Säure ließ sich ohne Zersetzung im Vakuum sublimieren und bildete dann farblose, watteähnlich verfilzte, krystallwasserfreie Nädelchen vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1124 g Subst.: 0,1036 g AgCl.

$C_6H_4O_2NCl$ Ber. Cl 22,52 Gef. Cl 22,80

in Wasser, leicht löslich in Chloroform und siedendem Äther, schwer löslich in Ligroin.

0,0202 g Subst.: 3,35 ccm N (22°, 734 mm).

$C_8H_{10}ON_2$ Ber. N 18,67 Gef. N 18,54

2-Methyl-5-benzoyl-amino-pyridin

0,5 g Aminopicolin wurden in 30 ccm 10prozent. Kalilauge gelöst und mit 1 ccm Benzoylchlorid geschüttelt. Das Benzoylderivat fiel bald als gelbliche, zähflüssige Masse aus, die erst nach längerem Stehen fest wurde. Das Produkt, das hartnäckig Benzoylchlorid zurückhielt, wurde in wenig Alkohol gelöst und unter einer Glocke über Wasser bis zum Auskrystallisieren stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Äther fein verrieben und abgesaugt. Erst nach dieser Vorbehandlung gelang es, die Substanz, die beim Umkrystallisieren die Tendenz hatte, ölig auszufallen, aus der alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz als feine, farblose Nädelchen vom Schmp. 110—111° zu erhalten. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

0,0387 g Subst.: 4,54 ccm N (22°, 732 mm).

$C_{13}H_{12}ON_2$ Ber. N 13,22 Gef. N 13,07

2-Methyl-5-chlor-pyridin

In Anlehnung an die Vorschrift von H. Erdmann[1]) zur Darstellung von o-Chlortoluol aus o-Toluidin wurde 2-Methyl-5-aminopyridin in salzsaurer Lösung diazotiert und mit Kupferchlorür zum 2-Methyl-5-chlor-pyridin umgesetzt.

20 g Aminopicolin wurden in 52 ccm konz. Salzsäure und 120 ccm Wasser gelöst. Nach dem Einkühlen der Lösung in einem Kältegemisch wurden noch 140 g fein zerschlagenes Eis zugesetzt und unter Rühren eine Lösung von 14 g Kaliumnitrit in 100 ccm Wasser rasch zutropfen gelassen. Die diazotierte Lösung wurde nun unter starkem Rühren zu einer mit 20 g Eis versetzten Kupferchlorürlösung, die aus 8,8 g Kupferchlorid, 4,3 g Kupfer, 37 ccm konz. Salzsäure und 8 ccm Wasser hergestellt war, gegossen. Die Abspaltung des Stick-

[1]) Ann. 272, 145 (1892).

stoffs trat bereits in der Kälte fast momentan ein. Das aus der salzsauren Lösung durch Übersättigen mit konz. Kalilauge in Freiheit gesetzte Chlorpicolin wurde mit Wasserdampf als leichtflüchtiges, gelbliches, in Wasser untersinkendes Öl von intensivem Pyridingeruch übergetrieben. Ausbeute 5,2 g. Durch Eindampfen des mit Salzsäure angesäuerten, wäßrigen Destillates konnten noch 6 g Chlorhydrat des Chlorpicolins gewonnen werden.

Zur Analyse wurde eine kleine Menge des Öls durch Stehenlassen über konz. Schwefelsäure von Wasser befreit. Sdp. 163° (nach Emich). Bei starkem Abkühlen erstarrte die Substanz zu einer grobkrystallinen Masse vom Schmp. 19°. Gibt mit Salzsäure ein leicht dissoziierendes Chlorhydrat. Die Eigenschaften des Ostschen Chlorpicolins stimmen mit allen des hier beschriebenen überein.

0,0798 g Subst.: 0,0887 g AgCl.

C_6H_6NCl Ber. Cl 27,8 Gef. Cl 27,5

5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure

5,5 g Chlorpicolin wurden mit einer Lösung von 13,5 g Kaliumpermanganat in 600 ccm Wasser im siedenden Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Nach 6 Stunden war die Lösung entfärbt. Das unangegriffene Chlorpicolin wurde durch Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen. Nach dem Absaugen des Braunsteins wurde das Filtrat stark eingeengt und die Chlorpicolinsäure durch Zusatz von verdünnter Salzsäure als dicker, feinkrystallinischer Brei ausgefällt. Ausbeute 3,4 g. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser farblose, verästelte Nädelchen vom Schmelzpunkt 169—170°, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren.

0,4570 g Substanz verloren bei 110° 0,0502 g H_2O.

$C_6H_4O_2NCl.H_2O$ Ber. H_2O 10,2 Gef. H_2O 10,9

Die Säure ließ sich ohne Zersetzung im Vakuum sublimieren und bildete dann farblose, watteähnlich verfilzte, krystallwasserfreie Nädelchen vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1124 g Subst.: 0,1036 g AgCl.

$C_6H_4O_2NCl$ Ber. Cl 22,52 Gef. Cl 22,80

Da die anderen Chlorpicolinsäuren bereits bekannt sind und andere Schmelzpunkte zeigen (3-Chlorpicolinsäure 121°[1]), 4-Chlorpicolinsäure 182° (Zers.)[2]), 6-Chlorpicolinsäure sintert bei 180°, schmilzt gegen 190°, sodann Zersetzung[3])), besteht kein Zweifel an der Identität der von Ost[4]) erhaltenen Chlorpicolinsäure vom Schmp. 168° mit der hier beschriebenen, um so mehr als auch alle sonstigen Eigenschaften übereinstimmen.

5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-chlorid

3 g Chlorpicolinsäure wurden in 20 ccm Thionylchlorid durch 1stündiges Erhitzen unter Rückfluß gelöst und das nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids zurückbleibende Chlorid im Vakuum destilliert. Es bildete dann eine farblose Krystallmasse vom Schmp. 94°. Im Gegensatz zu anderen Säurechloriden der Pyridinreihe ist die Substanz verhältnismäßig unempfindlich gegen Luftfeuchtigkeit und reagiert nur träge mit Wasser und Alkohol. Leicht löslich in Benzol. Zur Bestimmung des in der Carboxylgruppe substituierten Chlors wurde die Substanz in stark verdünnte Salpetersäure eingetragen, mit Silbernitratlösung versetzt und bis zur vollständigen Umsetzung erhitzt.

0,1750 g Subst.: 0,1424 g AgCl.

$C_6H_3ONCl_2$ Ber. Chlorid-Cl 20,15 Gef. Chlorid-Cl 20,13

5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-methylester

Aus der Säure durch Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure oder über das Chlorid durch Umsetzung mit Methylalkohol. Aus verdünntem Methylalkohol farblose Nädelchen vom Schmp. 85—87°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Wasser.

0,0932 g Subst.: 0,1285 g AgJ.

$C_7H_6O_2NCl$ Ber. OCH_3 18,09 Gef. OCH_3 18,22

---

[1]) R. Graf, dies. Journ. [2] **133**, 50 (1932).

[2]) H. Meyer u. R. Graf, Ber. **61**, 2202 (1928).

[3]) E. Fischer, C. Hess u. A. Stahlschmidt, Ber. **45**, 2461 (1912).

[4]) Dies. Journ. [2] **27**, 284 (1883).

5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-phenylester

Aus dem Chlorid und trocknem Phenol durch Erhitzen in benzolischer Lösung. Nach dem Ausschütteln des überschüssigen Phenols mit verdünnter Lauge wurde der beim Abdunsten der benzolischen Lösung zurückbleibende rohe Ester durch Umkrystallisieren aus verdünntem Aceton unter Zusatz von Tierkohle als farblose Nädelchen vom Schmp. 92° erhalten. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton, sehr schwer löslich in Wasser.

0,1691 g Subst.: 0,1041 g AgCl.

$C_{12}H_8O_2NCl$ Ber. Cl 15,18 Gef. Cl 15,23

5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-amid

Aus dem Methylester mit alkoholischem Ammoniak. Farblose, feine Nädelchen vom Schmp. 200—201°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser.

0,0254 g Subst.: 4,95 ccm N (23°, 733 mm).

$C_6H_5ON_2Cl$ Ber. N 22,54 Gef. N 22,18

2-Methyl-5-brom-pyridin

In eine stark gekühlte und mit Eis versetzte Lösung von 7 g Aminopicolin in 100 ccm 20prozent. Schwefelsäure wurde unter Rühren eine Lösung von 5 g Kaliumnitrit in 40 ccm Wasser zutropfen gelassen. Die diazotierte Lösung wurde rasch zu einer Lösung von Kupferbromür (aus 7 g Kupfersulfat, 23 g Kaliumbromid, 6 g Kupferspänen, 7 g Schwefelsäure und 60 ccm Wasser) zugesetzt, wobei sofort stürmisch Stickstoff abgespalten wurde. Nun wurde stark alkalisch gemacht und das Brompicolin mit Wasserdampf als leicht flüchtiges, beim Abkühlen erstarrendes Öl übergetrieben. Die Substanz schmolz nach dem Abpressen auf Ton bei 32°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser. Besitzt mäßig starken Pyridingeruch.

0,1584 g Subst.: 0,1734 g AgBr.

C_6H_6NBr Ber. Br 46,75 Gef. Br 46,58

5-Brom-pyridin-2-carbonsäure

Erhalten durch Erhitzen von 1 g Brompicolin mit einer 0,5prozent. Lösung von 2 g Kaliumpermanganat am Wasser-

bade. Das Filtrat vom Braunstein schied nach dem Einengen bei Zusatz von verdünnter Salzsäure die 5-Brompicolinsäure feinkrystallinisch ab. Aus heißem Wasser farblose Nädelchen vom Schmp. 175°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser. Verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren.

0.1374 g Subst. verbrauchten 6,85 ccm n/10-KOH (f = 1,00).

$C_6H_4O_2NBr$ Ber. Mol.-Gew. 201,9 Gef. Mol.-Gew. 200,6

2-Methyl-5-jod-pyridin

5 g Aminopicolin wurden in einer Mischung von 30 ccm Wasser und 13 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Die stark gekühlte Lösung wurde mit 35 g Eis versetzt und unter Rühren eine Lösung von 3,5 g Kaliumnitrit in 25 ccm Wasser zutropfen gelassen. Die diazotierte Lösung wurde rasch in eine wäßrige konz. Lösung von 10 g Kaliumjodid gegossen. Unter stürmischer Stickstoffentwicklung fiel ein braunes, krystallines Produkt aus, das sich als durch etwas freies Jod verunreinigtes Jodpicolinjodhydrat erwies. Lösung samt Niederschlag wurden zur Bindung des Jods mit etwas Bisulfitlösung versetzt, mit Sodalösung alkalisch gemacht und destilliert. Dabei ging das Jodpicolin als farbloses Öl über, das schon im Kühlrohr erstarrte. Bei niederer Temperatur im Vakuum sublimiert bildete die Substanz farblose, stark lichtbrechende, derbe Krystalle von schwachem Pyridingeruch. Schmp. 48—49°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform, Aceton, verdünnten Säuren, sehr wenig löslich in Wasser, leicht flüchtig mit Wasserdampf.

0,1275 g Subst.: 0,1359 g AgJ.

C_6H_6NJ Ber. J 57,9 Gef. J 57,6

2-Methyl-5-jod-pyridin-jodhydrat

Das bei der Darstellung des Jodpicolins ausfallende Produkt konnte auch durch Versetzen einer Lösung des Jodpicolins in verdünnter Salzsäure mit einer Lösung von Kaliumjodid erhalten werden. Dabei fiel ein schwerer pulveriger Niederschlag aus, der beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser lange, farblose Nadeln vom Schmp. 235—238° lieferte. Alkali setzte das Jodpicolin unverändert wieder in Freiheit. Durch Lösen in heißem Wasser, Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure und

Zusatz von Silbernitratlösung wurde das am Stickstoff gebundene Jod bestimmt.

0,1802 g Subst.: 0,1249 g AgJ.

$C_6H_7NJ_2$ Ber. Jodhydrat-J 36,59 Gef. Jodhydrat-J 37,4

5-Jod-pyridin-2-carbonsäure

Erhalten durch anhaltendes Sieden von 1,7 g Jodpicolin mit einer 0,5prozent. Lösung von 2,5 g Kaliumpermanganat. Das Filtrat vom Braunstein schied nach dem Einengen auf Zusatz von verdünnter Salzsäure die Jodpicolinsäure als feinkrystallinischen Niederschlag ab. Aus viel heißem Wasser große, dünne Blättchen vom Schmp. 188—190°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

0,1672 g Subst. verbrauchten 6,68 ccm n/10-KOH (f = 1,00).

$C_6H_4O_2NJ$ Ber. Mol.-Gew. 248,9 Gef. Mol.-Gew. 250,1

2-Methyl-5-oxy-pyridin

Eine Lösung von 1 g Aminopicolin in 60 ccm n-Schwefelsäure wurde mit der berechneten Menge Kaliumnitritlösung diazotiert und verkocht. Sodann wurde die gelbe Lösung alkalisch gemacht, die sich dabei intensiv rot färbte, und stark eingeengt. Das Oxypicolin wurde nun mit Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt, die anorganischen Salze mit Alkohol ausgefällt und der Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgezogen. Das nach dem Abdunsten des Alkohols zurückbleibende rohe Oxypicolin wurde in wenig Alkohol gelöst und durch Zusatz von Äther in Form fast farbloser, sechseckiger Krystalle vom Schmp. 165—167° abgeschieden. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, wenig löslich in Äther.

0,0282 g Subst.: 3,22 ccm N (22°, 740 mm).

C_6H_7ON Ber. N 12,85 Gef. N 12,87.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag

Über die 4,6-Dichlor- und die 4,5,6-Trichlor-picolinsäure

Von **Roderich Graf**

(Eingegangen am 19. November 1931)

Von den drei Monocarbonsäuren des Pyridins ist, wie bereits H. Meyer und R. Graf[1]) zeigten, die Picolinsäure mittels Thionylchlorid am leichtesten chlorierbar. Für die 4-Chlorpicolinsäure wurde inzwischen eine einfache Darstellungsmethode angegeben und auf ihre Bedeutung für die Darstellung 2,4-substituierter Derivate des Pyridins hingewiesen.[2])

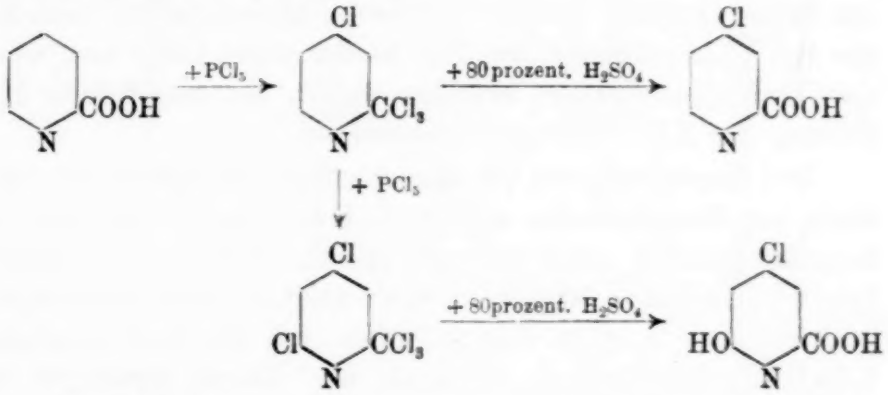
Es wurde nun gefunden, daß auch die Dichlor- und die Trichlor-picolinsäure, die bisher nur durch weitere Chlorierung der Monochlor-picolinsäure im Bombenrohr zugänglich waren, ausgehend von Picolinsäurechlorhydrat durch anhaltendes Sieden mit Thionylchlorid im offenen Gefäß erhältlich sind. Maßgebend für die Bildung der höher chlorierten Säuren ist das relative Mengenverhältnis des Thionylchlorids und des Picolinsäurechlorhydrats. Bei verschiedenen Ansätzen, in welchen dieses Mengenverhältnis variiert wurde, zeigte sich, daß die Ausbeute an den höher chlorierten Säuren um so besser war, je weniger Thionylchlorid auf gleiche Mengen Picolinsäurechlorhydrat angewendet wurde. Die erhöhte Reaktionsfähigkeit des Thionylchlorids erklärt sich aus dem erhöhten Siedepunkt, der sich durch größere Konzentration des Gemisches ergibt.

Ein endgültiger Beweis für die Konstitution der Dichlorpicolinsäure wurde durch Abbau der Säure nach Curtius zum Dichloraminopyridin und dessen Umwandlung in das Trichlorpyridin erbracht. Letzteres erwies sich bei direktem Vergleich

[1]) Ber. **61**, 2202 (1928).
[2]) R. Graf, Ber. **64**, 21 (1931).

als identisch mit dem Trichlorpyridin, das aus dem 2,6-Dichlor-4-amino-pyridin[1]) erhalten werden konnte. Da dieses Dichloraminopyridin aus der Citrazinsäure über die 2,6-Dichlorpyridin-4-carbonsäure durch Abbau nach Curtius dargestellt worden war, ist die Identität der vorliegenden Dichlorpicolinsäure mit der von A. P. Sedgwick und N. Collie[2]) auf anderem Wege erhaltenen 4,6-Dichlor-picolinsäure sichergestellt.

Siedende 80prozentige Schwefelsäure führte die Dichlorpicolinsäure unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in eine Chloroxypicolinsäure über, indem das leichter bewegliche α-ständige Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht wurde. Die gleiche Chloroxypicolinsäure hatte schon E. Seyfferth[3]) bei seiner Untersuchung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Picolinsäure erhalten, ohne indessen ihre Konstitution erkannt zu haben. Da ferner auch die von ihm erhaltene Monochlorpicolinsäure in allen Eigenschaften mit der bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Picolinsäure entstehenden 4-Chlorpicolinsäure übereinstimmt, lassen sich die vom genannten Autor durchgeführten Umsetzungen durch folgendes Reaktionsschema wiedergeben:



Die Konstitution der bereits von H. Meyer und R. Graf als Methylester isolierten Trichlorpicolinsäure konnte jetzt durch Ermittlung der Stellung des β-ständigen Chloratoms sichergestellt werden. Die Isolierung der Säure aus ihrem Gemisch

[1]) H. Meyer u. E. Beck, Monatsh. **36**, 731 (1915).
[2]) Journ. chem. Soc. London **67**, 408 (1895).
[3]) Dies. Journ. [2] **34**, 250 (1889).

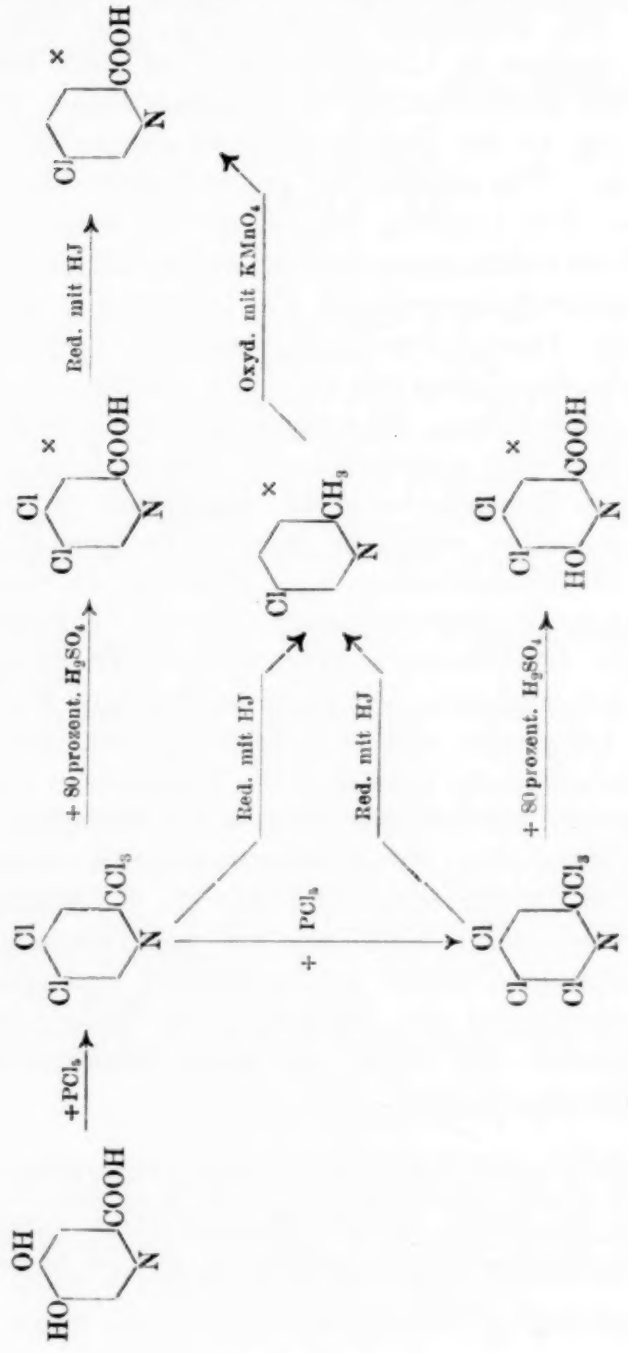
mit Dichlorpicolinsäure gelang durch fraktionierte Destillation der Chloride und Krystallisation der Methylester auf Grund der geringeren Löslichkeit des Trichlorpicolinsäureesters. Bei der Reduktion der Säure mittels Jodwasserstoffsäure im Bombenrohr bei 150° wurde eine Monochlorpicolinsäure erhalten, die bei direktem Vergleich als identisch mit der 5-Chlorpicolinsäure[1]) erkannt wurde. Außerdem wurden noch die Amide verglichen. Die zum Vergleich dargestellte 3-Chlorpicolinsäure zeigte vollkommen andere Eigenschaften. Da die Trichlorpicolinsäure aus der Dichlorpicolinsäure durch weitere Chlorierung hervorgeht, ist damit ihre Konstitution als 4,5,6-Trichlor-picolinsäure erwiesen. Zu ihrer Charakterisierung wurden Amid, Chlorid und Phenylester dargestellt.

Beim Kochen der Trichlorpicolinsäure mit Jodwasserstoffsäure im offenen Gefäß wurde eine Chlorjodpicolinsäure erhalten. Mit Rücksicht auf das Verhalten der 4-Chlor- und der 4,6-Dichlorpicolinsäure, die beim Sieden mit Jodwasserstoffsäure 4-Jodpicolinsäure liefern, also das 4-ständige Chlor gegen Jod bzw. das 6-ständige Chlor gegen Wasserstoff austauschen, ist die aus der Trichlorpicolinsäure entstehende Chlorjodpicolinsäure als 4-Jod-5-chlor-picolinsäure zu betrachten. Die Säure tauschte ebenso wie die 4-Jodpicolinsäure beim Sieden mit Thionylchlorid das Jod wieder gegen Chlor aus, wobei eine Dichlorpicolinsäure erhalten wurde, die gemäß ihrer Entstehung die 4,5-Dichlor-picolinsäure ist.

Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Komenaminsäure im Einschlußrohr erhielt H. Ost[2]) ein Penta- und ein Hexachlorpicolin. Das Pentachlorpicolin ergab bei der Hydrolyse mit siedender 80prozent. Schwefelsäure eine Dichlorpicolinsäure, die in allen Eigenschaften mit der hier erhaltenen 4,5-Dichlorpicolinsäure identisch ist. Durch Hydrolyse des Hexachlorpicolins erhielt H. Ost eine Oxydichlorpicolinsäure, die in allen Eigenschaften mit jener Oxydichlorpicolinsäure übereinstimmt, die durch Kochen der Trichlorpicolinsäure mit 80prozent. Schwefelsäure erhalten wurde. Da in der 4,5,6-Trichlorpicolinsäure das 6-ständige Chlor besonders beweglich

[1]) R. Graf, dies. Journ. [2] **133**, 31 (1932).
[2]) Dies. Journ. [2] **27**, 274 (1882).

ist, kann dieser Oxydichlorpicolinsäure nur die Konstitution der 4,5-Dichlor-6-oxypicolinsäure zukommen. Die Umsetzungen der bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Komenaminsäure entstehenden gechlorten Picoline lassen sich nun zwanglos durch folgendes Reaktionsschema wiedergeben:



Die mit × bezeichneten Substanzen sind in dieser und der vorhergehenden Arbeit beschrieben.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Di- und der Trichlor-picolinsäure

In einen 1000 ccm fassenden Rundkolben mit angeschmolzenem Rückflußkühler wurden 200 g krystallwasserfreies Picolinsäurechlorhydrat eingefüllt und mit 350 ccm Thionylchlorid übergossen. Die Flüssigkeit wurde nicht, wie bisher[1]) im Wasserbade, sondern im Lichtbade mit einer stark heizenden Lampe 10 Tage ununterbrochen in gelindem Sieden erhalten. Die Öffnung des an den Kolben angeschmolzenen Steigrohres war durch ein Chlorcalciumrohr gegen Luftfeuchtigkeit geschützt. Nach dem Umfüllen der rotgelb bis braun gefärbten Lösung in einen weithalsigen Kolben wurde mit Salzsäuregas das Monochlorpicolinsäurechlorid als Chlorhydrat ausgefällt. Die abgesaugte Thionylchloridlösung wurde abdestilliert, bis der Siedepunkt der Flüssigkeit auf 130° gestiegen war. Der dickflüssige, dunkelbraune Rückstand wurde am Wasserbade wiederholt mit Wasser ausgelaugt. Die wäßrige Lösung konnte von dem öligen Rückstande leicht abgegossen werden und schied beim Erkalten reichliche Mengen feinkrystallinischer, voluminöser Dichlorpicolinsäure aus. Während die ersten Filtrate fast reine Dichlorpicolinsäure lieferten, enthielten die Ausscheidungen der späteren Auszüge daneben Trichlor-picolinsäure. Bei dem angegebenen Ansatz wurden 30 g Monochlorpicolinsäure, 100 g reine und 30 g Trichlorpicolinsäure enthaltende Dichlorpicolinsäure erhalten. Die Ausbeute an den höher chlorierten Säuren war geringer, wenn mehr Thionylchlorid bei gleichen Ansätzen von Picolinsäurechlorhydrat angewendet wurde. Wesentlich war ferner, daß das bei der Reaktion verbrauchte Thionylchlorid nicht wie bei der Darstellung der Monochlorpicolinsäure ersetzt wurde, wodurch sich infolge der Konzentrationserhöhung eine Steigerung des Siedepunktes des Reaktionsgemisches und damit verstärkte Reaktionsfähigkeit des Thionylchlorids ergab.

Sek. Di-(4, 6-dichlor-picolinsäure-)-hydrazid

2 g aus der Säure mittels Thionylchlorid dargestelltes 4,6-Dichlorpicolinsäurechlorid wurden in 20 ccm Benzol auf-

[1]) R. Graf, a. a. O.

genommen und mit 1 g Hydrazinhydrat versetzt. Beim Schütteln erstarrte das Reaktionsgemisch unter Erwärmung zu einer breiigen Masse. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wurde die Substanz aus viel heißem Eisessig umkrystallisiert und bildete dann farblose, feine Blättchen vom Schmelzpunkt über 300°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, löslich in siedendem Eisessig.

0,0958 g Subst.: 0,1464 g AgCl. — 0,0158 g Subst.: 2,00 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{12}H_6O_2N_4Cl_4$	Ber. Cl 37,34	N 14,75
	Gef. „ 37,81	„ 14,30

4,6-Dichlor-picolinsäure-hydrazid

17 g Methylester (dargestellt aus der Säure über das Chlorid) wurden in alkoholischer Lösung mit 4,5 g Hydrazinhydrat versetzt. Nach kurzem Stehen begann die Ausscheidung des Hydrazids, die durch Wasserzusatz vervollständigt wurde. Aus verdünntem Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 154°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in heißem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

0,0750 g Subst.: 0,1025 g AgCl. — 0,0244 g Subst.: 4,42 ccm N (22°, 734 mm).

$C_6H_5ON_3Cl_2$	Ber. Cl 34,43	N 20,40
	Gef. „ 33,85	„ 20,25

Benzal-4,6-dichlor-picolinsäure-hydrazid

Aus dem Hydrazid und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung durch gelindes Erwärmen. Aus heißem Alkohol feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 165°. Löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in kaltem, sehr schwer löslich in Wasser.

0,1498 g Subst.: 0,1404 g AgCl.

$C_{13}H_9ON_3Cl_2$	Ber. Cl 24,12	Gef. Cl 24,67

4,6-Dichlor-picolinsäure-azid

In eine stark gekühlte Lösung von 6,6 g Hydrazid in 35 ccm n-Salzsäure wurde eine Lösung von 3 g Kaliumnitrit langsam eintropfen gelassen. Das sofort ausgeschiedene Azid bildete nach scharfem Absaugen und Trocknen an der Luft ein farbloses Pulver vom Schmp. 74°. Verbrennt beim Er-

hitzen am Metallspatel mit stark rußender Flamme. Ist in Wasser schwer löslich, mit Wasserdampf flüchtig und zeigt dabei den stechenden Geruch der Azide.

4,6-Dichlor-2-carbäthoxy-pyridin

Aus dem trockenen Azid mit absolutem Alkohol durch Kochen unter Rückfluß bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung. Nach Abdampfen des überschüssigen Alkohols wurde das zurückbleibende rohe Urethan aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in Form farbloser, feiner Blättchen vom Schmp. 75° erhalten. Die Verseifung mit Jodwasserstoffsäure erfolgte nur träge. Als Verseifungsprodukt wurde nicht das nachfolgend beschriebene 4,6-Dichlor-2-amino-pyridin, sondern eine jodhaltige Substanz erhalten, die auch aus dem Dichloraminopyridin bei anhaltendem Sieden mit Jodwasserstoffsäure entstand.

0,1387 g Subst.: 0,1649 g AgCl. — 0,1854 g Subst.: 0,1853 g AgJ.

$C_8H_5O_2N_2Cl_2$	Ber. Cl	30,18	OC_2H_5	19,17
	Gef. „	29,41	„	19,17

4,6-Dichlor-2-amino-pyridin

Aus 20 g Hydrazid frisch dargestelltes, noch feuchtes Azid wurde mit einer Mischung von 200 ccm Eisessig und 100 ccm Wasser bis zur Beendigung der Gasentwicklung unter Rückfluß gekocht. Durch stufenweises Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser und schließlich durch Zusatz von Sodalösung konnte das Amid frei von einem anfangs mitausfallenden, harzigen Körper erhalten werden. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurde die Substanz in Form farbloser, glänzender Blättchen vom Schmp. 105° erhalten. Einfacher und unter geringerem Substanzverlust ließ sich die Reinigung des rohen aus der Eisessiglösung mit Sodalösung gefällten Amins durch Wasserdampfdestillation erreichen. Das schon im Kühlrohr erstarrende, farblose Produkt zeigte sofort den höheren Schmp. 108°, der auch bei der Sublimation der Substanz im Vakuum konstant blieb. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, verdünnten Mineralsäuren, weniger in verdünnter Essigsäure. Löslich in heißem Wasser; sehr wenig

löslich in kaltem. Die Substanz ist mit Wasserdampf ziemlich flüchtig und zeigt dabei schwachen Pyridingeruch, während sie in trockenem Zustand bei Zimmertemperatur nahezu geruchlos ist.

0,0674 g Subst.: 0,1181 g AgCl. — 0,0222 g Subst.: 3,55 ccm N (21°, 734 mm).

$C_5H_4N_2Cl_2$	Ber. Cl 43,51	N 17,19
	Gef. „ 43,36	„ 16,97

Nach 4stündigem Kochen von 0,5 g Dichloraminopyridin mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) fiel aus der erkalteten Lösung eine feinkrystallinische Substanz, offenbar ein Jodhydrat aus, deren wäßrige Lösung beim Versetzen mit Sodalösung einen farblosen Niederschlag lieferte, der beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser ein feines Krystallmehl vom Schmp. 137° bildete. Die Substanz enthält, wie die qualitative Prüfung zeigte, neben Chlor auch Jod. Da das Chlor im 4-Chlor-2-amino-pyridin auch bei anhaltendem Sieden mit Jodwasserstoffsäure nicht durch Jod substituiert wird, wurde offenbar das 6ständige Chlor des Dichloraminopyridins als das leichter bewegliche der beiden Chloratome durch Jod ersetzt. Die entstandene Substanz wäre also als 6-Jod-4-chlor-2-amino-pyridin zu betrachten. Die bei der Halogenbestimmung erhaltene Halogensilbermenge entsprach der für ein Chlorjodaminopyridin geforderten. Für weitere Untersuchungen reichte das Material nicht.

0,0944 g Subst.: 0,1400 g AgJ + AgCl.

$C_5H_4N_2ClJ$ Ber. AgCl + AgJ 0,1435

4,6-Dichlor-2-acetyl-amino-pyridin

Aus dem Dichloraminopyridin mit Essigsäureanhydrid durch $^1/_2$stündiges Erhitzen im Sandbade. Aus Alkohol seideglänzende, feine Blättchen vom Schmp. 218—219°. Leicht löslich in heißem Alkohol, weniger leicht in kaltem, schwer löslich in Wasser.

0,0284 g Subst.: 3,50 ccm N (18°, 729 mm).

$C_7H_6ON_2Cl_2$ Ber. N 13,67 Gef. N 13,86

4,6-Dichlor-2-oxy-pyridin

Durch Versetzen einer verdünnt schwefelsauren Lösung des Dichloraminopyridins mit Kaliumnitritlösung. Unter Stick-

stoffentwicklung schied sich das Dichloroxypyridin in Form schuppiger Kryställchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 151° schmolzen. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren.

0,1010 g Subst.: 0,1764 g AgCl. — 0,0102 g Subst.: 0,78 ccm N (24°, 747 mm).

$C_5H_3ONCl_2$	Ber. Cl 43,27	N 8,56
	Gef. „ 43,19	„ 8,66

2,4,6-Trichlor-pyridin

Der Austausch der Aminogruppe des Dichloraminopyridins gegen Chlor erfolgte durch Behandlung der Substanz in konzentriert salzsaurer Lösung mit Kaliumnitrit, ähnlich der Vorschrift von A. Tschitschibabin und Rjasanzew[1]) zur Darstellung des 2-Chlorpyridins aus dem 2-Aminopyridin.

Eine Lösung von 1,6 g 4,6-Dichlor-2-aminopyridin in 20 ccm konz. Salzsäure wurde unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt und sodann unter Umrühren 3 g feingepulvertes Kaliumnitrit in kleinen Portionen eingetragen. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde die Lösung noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Durch Destillation des mit Wasser etwas verdünnten Reaktionsproduktes wurde das gebildete Trichlorpyridin als farbloses Öl übergetrieben. Zur Entfernung des bei der Destillation teilweise mitübergegangenen, unangegriffenen Dichloraminopyridins wurde das ölige Destillat in konz. Salzsäure gelöst und nochmals destilliert. Das durch Kühlung zum Erstarren gebrachte Öl wurde in der Kälte auf Ton abgepreßt. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt in verdünntem Alkohol gelöst und durch Kühlung in Form derber, farbloser Nadeln wieder zur Abscheidung gebracht, die in der Kälte abgesaugt und nochmals auf Ton abgepreßt den Schmp. 33° zeigten. Die Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich in Wasser. Die Lösung in konz. Salzsäure scheidet auf Zusatz von wenig Wasser das unveränderte Trichlorpyridin wieder aus. Die Substanz ist schon bei Zimmertemperatur leicht flüchtig und besitzt intensiven pfefferminzartigen Geruch.

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 47, 1571 (1916).

Das eben beschriebene Trichlorpyridin war identisch mit dem nach dem gleichen Arbeitsvorgange aus dem 2,6-Dichlor-4-amino-pyridin erhaltenen Trichlorpyridin. Der Schmelzpunkt des aus diesem Dichloraminopyridin erhaltenen Trichlorpyridins lag ebenfalls, wie auch der Mischungsschmelzpunkt mit dem aus dem 4,6-Dichlor-2-aminopyridin dargestellten, scharf bei 33°. Auch die sonstigen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Geruch und Krystallform waren die gleichen. Somit ist die Konstitution der bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Picolinsäure entstehenden Dichlorpicolinsäure endgültig als die der 4,6-Dichlor-picolinsäure sichergestellt.

0,1129 g Subst.: 0,2705 g AgCl. — 0,0265 g Subst.: 1,85 ccm N (23°, 730 mm).

$C_5H_2NCl_3$	Ber. Cl 58,32	N 7,68
	Gef. „ 59,43	„ 7,73

4-Chlor-6-oxy-picolinsäure

5 g Dichlorpicolinsäure wurden mit 30 ccm 80prozent. Schwefelsäure 8 Stunden im Sandbade unter Rückfluß gekocht, wobei reichliche Mengen Salzsäuregas entwichen, indem das leichter bewegliche 6-ständige Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht wurde. Beim Eintragen des Reaktionsproduktes in Wasser schied sich eine voluminöse, weiße Masse aus, die beim Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser blattartige Nädelchen lieferte. Die Substanz schmolz noch nicht bei 300° und verkohlte bei höherer Temperatur unter Aufschäumen. Sie ist in allen Eigenschaften identisch mit der von E. Seyferth aus dem Pentachlorpicolin, das genannter Autor durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Picolinsäure erhielt, dargestellten Oxychlorpicolinsäure.

0,1197 g Subst.: 0,1076 g AgCl.

$C_6H_4O_3NCl$	Ber. Cl 20,44	Gef. Cl 22,07

4,5,6-Trichlor-picolinsäure-methylester

Die Trennung des bei der Darstellung der Dichlorpicolinsäure erhaltenen Gemisches von Dichlor- und Trichlorpicolinsäure, die durch direkte fraktionierte Krystallisation nur unbefriedigend gelang, ließ sich schließlich durch fraktionierte

Destillation der Chloride und weiterhin durch fraktionierte Krystallisation der Methylester durchführen.

40 g des Gemisches wurden mit 100 ccm Thionylchlorid bis zur Lösung gekocht, das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und das zurückbleibende Gemisch der Chloride im Vakuum fraktioniert. Die Fraktionen wurden bei 12 mm Hg in folgenden Temp.-Intervallen aufgefangen: I. bis 150°, II. 150—160°, III. 160—175°. Die dritte Fraktion erstarrte bald zu einer grobkrystallinen Masse. Die erste Fraktion lieferte bei der Umsetzung mit Methylalkohol fast reinen Dichlorpicolinsäuremethylester. Aus der zweiten Fraktion konnte neben viel Dichlor- auch eine kleine Menge Trichlor-picolinsäuremethylester durch fraktionierte Krystallisation des rohen Esters aus Methylalkohol erhalten werden. Die dritte Fraktion ergab fast ausschließlich Trichlorpicolinsäuremethylester. Insgesamt wurden aus obigem Ansatz 25 g Dichlor- und 6 g Trichlorpicolinsäuremethylester erhalten.

Die heißgesättigte methylalkoholische Lösung scheidet die Substanz beim Abkühlen fast vollständig in farblosen prächtigen Nadeln vom Schmp. 125° ab, während der Dichlorpicolinsäuremethylester auch in kaltem Methylalkohol beträchtlich löslich ist. In Wasser ist der Ester fast unlöslich.

4,5,6-Trichlor-picolinsäure

0,7 g Methylester wurden in 20 ccm Alkohol durch Erwärmen gelöst und 3,1 ccm n-Kalilauge zugesetzt. Nach kurzer Zeit erstarrte die Lösung zu einem Brei des in Alkohol schwer löslichen Kaliumsalzes der Säure. Dieses wurde durch Zusatz von Wasser gelöst, der überschüssige Alkohol abgedunstet und mit der berechneten Menge Salzsäure die Trichlorpicolinsäure ausgefällt. Aus heißem Wasser farblose Nädelchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Die Säure beginnt bei 108° zu sintern und ist bei 123°, dem Schmelzpunkt der krystallwasserfreien Säure klar geschmolzen.

0,5237 g Substanz verloren bei 110° 0,0427 g H_2O. — 0,0894 g Subst.: 0,1574 g AgCl.

$C_6H_2O_2NCl_3.H_2O$	Ber. H_2O 7,37	Cl 43,53
	Gef. „ 7,15	„ 43,56

0,1006 g Substanz (bei 110° getrocknet) verbrauchten 4,45 ccm n/10-KOH (f = 1,00).

$C_6H_2O_2NCl_3$ Ber. Mol.-Gew. 226,4 Gef. Mol.-Gew. 226,1

Konstitutionsbestimmung: 0,5 g Trichlorpicolinsäuremethylester wurden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) verseift und nach Zusatz von etwas rotem Phosphor bis zur Bindung des freigewordenen Jods unter Rückfluß gekocht. Sodann wurde die Flüssigkeit im Einschlußrohr 8 Stunden lang auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt, vom Phosphor abfiltriert und die überschüssige Jodwasserstoffsäure am Wasserbade abgedunstet. Das zurückbleibende gelbe Jodhydrat wurde in Wasser aufgenommen und mit Natriumacetatlösung versetzt, wonach sich bei längerem Stehen ein farbloser pulveriger Niederschlag abschied. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde die Substanz im Vakuum sublimiert. Dabei wurden zarte, verfilzte Nädelchen vom Schmp. 170° erhalten. Die Mischung mit einem Vergleichspräparat von 5-Chlorpicolinsäure zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

0,0385 g Subst.: 0,0368 g AgCl.

$C_6H_4O_2NCl$ Ber. Cl 22,51 Gef. Cl 23,64

Zur weiteren Sicherstellung der Identität wurde die erhaltene Chlorpicolinsäure über den Methylester in das Amid übergeführt und dessen Schmelzpunkt mit dem der Type verglichen.

Die zum Vergleich dargestellte, bisher unbekannte, weiter unten beschriebene 3-Chlor-picolinsäure erwies sich als eine von der 5-Chlor-picolinsäure wesentlich verschiedene Substanz, so daß der aus der 4,6-Dichlorpicolinsäure durch weitere Chlorierung hervorgehenden Trichlorpicolinsäure die Konstitution der 4,5,6-Trichlor-picolinsäure zukommt.

4,5,6-Trichlor-picolinsäure-amid

Erhalten durch Versetzen einer Lösung des Methylesters in viel Alkohol mit etwas konz. Ammoniak, worauf bald Ausscheidung des Amids eintritt. Aus heißem Wasser farblose, zarte Nädelchen vom Schmp. 169°. Löslich in heißem Alkohol und Wasser, schwer löslich in kaltem.

0,0317 g Subst.: 0,0613 g AgCl. — 0,0238 g Subst.: 2,63 ccm N (25°, 736 mm).

$C_6H_3ON_2Cl_3$	Ber. Cl 47,17	N 12,43
	Gef. „ 47,85	„ 12,31

4,5,6-Trichlor-picolinsäure-phenylester

0,5 g der Säure wurden mit 10 ccm Thionylchlorid unter Rückfluß gekocht, das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und die letzten Reste desselben durch Erwärmen im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Chlorid erstarrte zu einer blättrig-krystallinen Masse vom Schmp. 70°. Die Substanz ist im Vergleich zu anderen Pyridincarbonsäurechloriden wenig empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. Das Chlorid wurde in 10 ccm trockenem Benzol aufgenommen, 2 g trockenes Phenol zugesetzt und einige Minuten aufgekocht. Nach erfolgter Umsetzung wurde mit verdünnter Lauge durchgeschüttelt und die Benzolschicht abgedunstet. Der rohe Ester wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildete dann farblose Nädelchen vom Schmp. 138°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,1010 g Subst.: 0,1433 g AgCl.

$C_{12}H_6O_2NCl_3$	Ber. Cl 35,18	Gef. Cl 35,10

4-Jod-5-chlor-picolinsäure

0,5 g Trichlorpicolinsäuremethylester wurden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und etwas rotem Phosphor 5 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Dabei entwich anfangs das bei der Verseifung des Esters gebildete Jodmethyl, die Flüssigkeit färbte sich durch das bei der Reduktion freiwerdende Jod stark dunkelbraun und wurde erst gegen Ende der Reaktion durch den zugesetzten Phosphor wieder heller. Die am Wasserbade stark eingeengte Lösung wurde nun mit einer reichlichen Menge Wasser aufgenommen, die ausgeschiedene Substanz samt dem Phosphor abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Säure bildete dann farblose Nädelchen vom Schmp. 159° (Zers.). Löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem.

0,0690 g Subst.: 0,0894 g AgCl + AgJ. — 0,0817 g Subst.: 0,0700 g AgJ.

$C_6H_3O_2NClJ$	Ber. AgCl + AgJ	0,0924 g	J 44,93
	Gef. „	0,0894 g	„ 46,30

4,5-Dichlor-picolinsäure

0,2 g Chlorjodpicolinsäure wurden mit 15 ccm Thionylchlorid 4 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, wobei das freiwerdende Jod Flüssigkeit und Dämpfe violett färbte. Das überschüssige Thionylchlorid wurde zunächst bei gewöhnlichem Drucke, sodann im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende Säurechlorid mit Wasser umgesetzt. Die in kaltem Wasser schwer lösliche Säure wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und so in Form farbloser feiner Nädelchen vom Schmp. 179—180° erhalten, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Die Eigenschaften der von Ost beschriebenen Dichlorpicolinsäure stimmen mit denen der hier erhaltenen Säure überein.

0,0418 g Substanz verloren 0,0040 g H_2O (bei 110°).

$C_6H_3O_2NCl_2.H_2O$ Ber. H_2O 8,58 Gef. H_2O 9,56

0,0370 g Subst. (bei 110° getrocknet): 0,0585 g AgCl.

$C_6H_3O_2NCl_2$ Ber. Cl 36,96 Gef. Cl 37,12

4,5-Dichlor-6-oxy-picolinsäure

0,5 g Trichlorpicolinsäuremethylester wurden mit 20 ccm 80prozent. Schwefelsäure 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei wurde der Ester verseift und gleichzeitig das leicht bewegliche 6-ständige Chloratom als Chlorwasserstoff abgespalten. Die Lösung wurde in Wasser eingetragen, die ausgeschiedene Substanz abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das erhaltene mikrokrystalline Pulver zeigte den Schmelzpunkt 284° (Zers.) und enthielt 1 Mol. Krystallwasser.

0,0790 g Substanz verloren bei 110° 0,0060 g H_2O. — 0,0686 g Subst.: 0,0874 g AgCl.

$C_6H_3O_3NCl_2.H_2O$ Ber. H_2O 7,96 Cl 31,39
Gef. „ 7,68 „ 31,53

Die Säure ist identisch mit der von Ost aus seinem Hexachlorpicolin in ähnlicher Weise erhaltenen Dichloroxypicolinsäure und lieferte ebenso wie diese das vom genannten Autor beschriebene charakteristische, seideglänzende Calciumsalz.

3-Chlor-picolinsäure

Eine eiskalte Lösung von 10 g 3-Aminopicolinsäure[1]) in 50 ccm Wasser und 20 ccm konz. Salzsäure wurde mit einer

[1]) Dargestellt nach E. Sucharda, Ber. 58, 1728 (1926).

Lösung von 6 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser diazotiert und sodann in eine mit Eis versetzte Lösung von Kupferchlorür (aus 4 g Kupferchlorid, 4 ccm Wasser, 15 ccm konz. Salzsäure und 2 g Kupfer) gegossen. Unter stürmischer Stickstoffentwicklung schied sich das Kupfersalz der 3-Chlorpicolinsäure aus, das mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die heißgesättigte Lösung schied beim Abkühlen kurze, derbe Kryställchen der auch in kaltem Wasser ziemlich löslichen Säure ab.

0,1122 g Subst.: 0,1032 g AgCl.

$C_6H_4O_2NCl$ Ber. Cl 22,52 Gef. Cl 22,76

Die Substanz schmilzt bei 121° und zerfällt dabei glatt in Kohlendioxyd und 3-Chlorpyridin. Auch bei anhaltendem Erhitzen am siedendem Wasserbade erfährt die Substanz, wenn auch viel langsamer, die gleiche Spaltung. Die Säure bildet ein in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat, das bei der Sublimation im Vakuum unter Verlust von Kohlendioxyd ein an der Luft zerfließliches, starken Pyridingeruch zeigendes, farbloses, krystallinisches Sublimat von 3-Chlorpyridinchlorhydrat liefert.

Zur näheren Charakterisierung der Säure wurde ein Teil derselben mit methylalkoholischer Salzsäure verestert und der ölige Methylester mit Ammoniak zum Amid umgesetzt, das nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 140° schmolz.

0,0204 g Subst.: 3,27 ccm N (21°, 735 mm).

$C_6H_5ON_2Cl$ Ber. N 17,90 Gef. N 18,07

Mitteilung aus dem Chemischen und Elektrotechnischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen

Beiträge zur Kenntnis lumineszierender Verbindungen

Von **Alfons Schloemer**

(Eingegangen am 20. November 1931)

Viele lumineszierende Verbindungen spielen in letzter Zeit bei der Entwicklung des Fernsehens und der Kathodenoszillographie eine große Rolle.

In einer Reihe von Mitteilungen[1]) aus dem Aachener Elektrotechnischen Institut und auch von anderer Seite ist immer wieder versucht worden, den in Aachen entwickelten Kathodenoszillographen[2]) durch Verwendung einer stark fluoreszierenden Leuchtmasse leistungsfähiger zu gestalten. Dadurch wurde ganz von selbst das Augenmerk auf die Eigenschaften und Darstellungsmethoden der Leuchtmassen gelenkt. Es wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, vor allen Dingen die Leuchtkraft der im Handel befindlichen Leuchtmassen mit Hilfe von chemisch wohl definierten Leuchtmassen zu erreichen und die Einwirkung des von diesen Massen ausgesandten Lichtes auf die photographische Platte zu untersuchen.[3])

Zur Untersuchung der Leuchtmassen wurden Kathodenstrahlen verschiedener Geschwindigkeit und Stärke angewendet.[4]) Zu Voruntersuchungen wurde außerdem die Ultraviolettstrahlung einer Quarzlampe mit Uviolfilter herangezogen.

Die moderne Lumineszenzwissenschaft definiert die hier

---

[1]) W. Rogowski, E. Flegler u. R. Tamm, Arch. f. El. 18, 515 (1927).

[2]) A. a. O., S. 479 u. 514.

[3]) W. Rogowski u. K. Baumgart, Arch. f. El. 19, 521 (1927—28).

[4]) Eine entsprechende Veröffentlichung erfolgt demnächst in der Zeitschr. f. techn. Physik.

in Frage kommenden Begriffe meist folgendermaßen: Phosphoreszenz ist das Nachleuchten nach der Bestrahlung, Fluoreszenz dagegen das Leuchten während der Bestrahlung und Lumineszenz ist der allen Leuchterscheinungen übergeordnete Begriff.

Die ersten bekanntgewordenen Leuchtmassen waren Sulfide. Die grundlegenden Arbeiten von Lenard und Klatt[1]) haben gezeigt, daß, wenn ein phosphoreszierendes Sulfid zustande kommen soll, folgende Vorbedingungen erfüllt sein müssen: Das Sulfid muß mit sehr geringen Mengen eines wirksamen Metalls versetzt sein (Cu, Pb, Mn, Bi usw). Es muß ein schmelzbarer Zusatz beigemengt werden (NaCl, K_2SO_4, CaF_2 usw.). Das Ganze muß einige Zeit geglüht werden.

Es folgten später umfangreiche Mitteilungen[2]), aus denen hervorgeht, daß viele Hunderte von Phosphoren (Leuchtmassen) dargestellt und untersucht wurden.

Bei der teilweise äußerst geringen Menge der wirksamen Metalle ist die Reinigung der verwendeten Ausgangssubstanzen, insbesondere ihre Befreiung von Schwermetallen unerläßlich.

Die destillierbaren Reagenzien wurden zweimal destilliert, krystallisierbare häufig umkrystallisiert, andere wurden aus vorgereinigten Reagenzien stets frisch dargestellt unter Verwendung von Jenenser Glas und Berliner Porzellan.

Besonders wurde die Schnellelektrolyse zur Beseitigung von etwa noch vorhandenen Schwermetallspuren oft herangezogen, wie aus den unten angeführten Beispielen hervorgeht. Oft wurde auch zwecks Reinigung des Ausgangsmaterials, z. B. bei der Darstellung des Zinksulfids, zuerst ein geringer Teil des Zinks ausgefällt und abfiltriert, um durch den Niederschlag Verunreinigungen mitzureißen und den Rest des Materials desto reiner zu erhalten.

Die Intensitätsbeurteilung bei den Phosphoren geschah nach der Lenardschen Skala[3]); dadurch erhielten die Resultate naturgemäß eine stark individuelle Prägung. Jedoch

---

[1]) V. Klatt u. Ph. Lenard, Wied. Ann. 38, 90 (1889).

[2]) Ph. Lenard u. V. Klatt, „Über die Erdalkaliphosphore", Ann. d. Phys. 15, 225 (1904).

[3]) Ph. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15, 225 (1904).

stimmten Kontrollversuche gut überein. Ein geeignetes Photometer stand nicht zur Verfügung.

Zinksulfid als Grundmasse

Die Reindarstellung von Zinksulfid geschah nach folgender Methode, die in ihren Grundzügen bereits von R. Tomaschek[1]) angegeben wurde, jedoch geändert werden mußte, da das genau nach R. Tomaschek hergestellte Zinksulfid immer geringe Mengen von Zinkoxyd enthielt.

50 g Zinksulfat (Merck, p. a.) werden in der 10fachen Menge reinsten Wassers gelöst und mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt. Tropfenweise werden 2 ccm verdünnte gelbe Ammoniumsulfidlösung (1:10) zugegeben. Es tritt eine Trübung auf. Mit 5prozent. Ammoniak wird etwas mehr als neutralisiert, wozu etwa 10 ccm nötig sind. Nach einigem Stehen wird von dem entstandenen Niederschlag von Zinksulfid, Schwefel und Zinkhydroxyd abfiltriert. Jetzt wird zu der Lösung solange 25prozent. Ammoniak hinzugefügt, bis der anfänglich entstandene Niederschlag sich wieder aufgelöst hat. In der Wärme wird tropfenweise unter starkem Umrühren verdünnte Ammoniumsulfidlösung (2 ccm) hinzugefügt und nach einigem Stehen filtriert. Bis zur neutralen Reaktion wird Schwefelsäure hinzugefügt und eine Stunde lang mit 2 Volt Spannung schnellelektrolysiert. Sodann wird ammoniakalisch gemacht, aufgekocht, eine Stunde stehen gelassen und filtriert. Mit Ammoniumsulfidlösung wird das Zinksulfid ausgefällt, abfiltriert und mit Ammonsulfidlösung und schließlich mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Das Material wird auf dem Wasserbade im trockenen Luftstrom getrocknet.

Da durch die ältere Literatur schon sehr viele Zinksulfidphosphore bekannt geworden sind, braucht hier nur der bestleuchtende angeführt zu werden:

0,05 NaCl, 0,05 MgF_2, 0,0001 Cu (g/g ZnS)
Glühtemperatur 1300°, Glühdauer 15 Minuten
Leuchtfarbe hellgrün, Intensität 8.

---

[1]) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **65**, 189 (1921), daselbst auch weiteres über Zinksulfidphosphore.

Dieses Produkt hatte dieselbe Leuchtkraft wie die im Handel befindlichen besten Zinksulfid–Phosphore. Im Kathodenoszillographen sprach es schon bei relativ niedrigen Spannungen an.

Wolframate, Molybdate, Vanadate und Uranate

Das reinste Calciumwolframat wurde aus Calciumcarbonat und Wolframsäure dargestellt. Die Reindarstellung dieser Ausgangsprodukte geschah auf folgende Art:

50 g Natriumwolframat werden in heißem Wasser aufgelöst, mit etwas Ammoniak versetzt und 2 Stunden lang mit 2 Volt Spannung schnellelektrolysiert. Dann wird bis 70° erhitzt und 100 ccm konz. Salpetersäure zugegeben, zuerst tropfenweise und in verdünntem Zustand unter fortwährendem Umrühren, bis sich die ausfallenden Flocken wieder aufgelöst haben. Wenn die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, wird der Rest der Salpetersäure in einem Guß hinzugefügt und das Ganze zum Sieden erhitzt. Unter häufigem Umrühren läßt man erkalten und dann absitzen. Die ausgefallene Wolframsäure wird noch zweimal durch Dekantieren mit heißem Wasser gereinigt. Der Niederschlag wird in konz. Ammoniak aufgelöst. Das entstandene Ammonium-(para)-wolframat wird nach dem Filtrieren und Eindampfen noch fünfmal aus heißem Wasser umkrystallisiert, um dadurch das Wolframat von etwa vorhandenem Arseniat, welches Nachleuchten hervorruft[1]) zu trennen. Die Wolframsäure wird wie oben wieder ausgefällt, filtriert und auf dem Wasserbade im Dunkeln getrocknet, wobei ab und zu einige Tropfen Wasserstoffperoxyd zugesetzt werden, um eine Reduktion der Wolframsäure zu verhüten.

200 g Calciumchlorid (Merck, p. a.) werden in Wasser gelöst, mit etwas Ammoniak versetzt und 2 Stunden schnellelektrolysiert. Dann wird mit Salzsäure angesäuert und eine Lösung von 3 g Oxalsäure hinzugegeben. Das Ganze wird zum Sieden gebracht und tropfenweise mit 5prozent. Ammoniak versetzt, bis das Calciumoxalat ausgefallen ist.[2]) Nach ein-

---

[1]) Schleede u. Tsao, Ber. 62, 763 (1929).

[2]) Diese geringe Menge Calciumoxalat reißt eine Menge von Verunreinigungen mit, die so aus der Hauptmasse entfernt werden.

tägigem Stehen wird abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniumcarbonat im Überschuß versetzt. Nach einstündigem Stehen wird abfiltriert und das Calciumcarbonat auf dem Wasserbade getrocknet.

Das Calciumwolframat wurde folgendermaßen dargestellt: Reinstes Calciumcarbonat und Wolframsäure werden in molekularem Verhältnis gemischt, gepulvert und bei 1100° $^1/_2$ Stunde lang geglüht.

Die zur Darstellung der Molybdate erforderliche reinste Molybdänsäure wurde auf folgende Weise hergestellt:

Ammoniummolybdat (Merck, p. a.) wird in Wasser aufgelöst, mit etwas Ammoniak versetzt und zur Entfernung von Schwermetallen schnellelektrolysiert. Es wird fünfmal umkrystallisiert, und die Mutterlauge jedesmal verworfen.

Aus der zum Sieden erhitzten Lösung wird die Molybdänsäure mit konz. Salzsäure ausgefällt. Nach mehrstündigem Stehen auf dem Wasserbade wird filtriert, der Niederschlag auf dem Filter mit heißem Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

Die Darstellung von Calciummolybdat geschah durch Zusammenglühen von reinstem Calciumcarbonat und Molybdänsäure in molekularen Mengen bei 850° C.

Analog wurden auch die andern Molybdate hergestellt.

Die zur Darstellung von Vanadaten im Glühofen nötige Vanadinsäure wird durch Rösten von Ammonium-(meta)-vanadat gewonnen, welches vorher fünfmal aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Beim vorsichtigen Rösten über freier Flamme hinterbleibt die reine gelbrote Vanadinsäure (V_2O_5).

Die Vanadate werden durch Glühen der Oxydgemische bei 650° hergestellt.

Außer diesen Salzen wurden auch Verbindungen der Uransäure untersucht. Zur Darstellung der Uransäure $UO_3.H_2O$ wird Uranylnitrat in einer Porzellanschale auf dem Sandbade bis zum Schmelzen erhitzt, wobei Wasser und Salpetersäure entweichen. Nach dem Erkalten wird die Masse im Mörser zerrieben und zur Entfernung von Salpetersäureresten mehrmals mit Wasser ausgekocht. Dann wird filtriert und getrocknet. Die Darstellung der Uranate geschah durch Glühen der Oxydgemische bei 1000°.

Lumineszenzerscheinungen der Wolframate, Molybdate, Vanadate und Uranate

Keines der vielen dargestellten Wolframate, Molybdate, Vanadate und Uranate zeigte Nachleuchten, abgesehen vom Mesothoriumvanadat, das einige Minuten lang hellgelb nachleuchtete. Außer den Cersalzen, die hellgelb, und den Uranaten, die gelblichbraun aussehen, sind alle Präparate weiße Pulver. Die Uranate leuchteten überhaupt nicht, weder unter ultravioletter Strahlung noch unter Kathodenstrahlung der verschiedensten Geschwindigkeiten.

Mesothoriummolybdat und Mesothoriumvanadat zeigten während der Bestrahlung mit konzentriertem Kathodenstrahl Aufleuchten. Sofort nachher blieb die bestrahlte Stelle eine kurze Zeitlang auch bei Erregung dunkel. Mesothoriumwolframat leuchtet nach Bestrahlung von etwa $^1/_2$ Sekunde Dauer mit konzentriertem Kathodenstrahl schön hell mit weinroter bis violetter Farbe auf und zeigt an der bestrahlten Stelle Nachleuchten.

Die Alkalien liefern keine gut fluoreszierenden Körper außer dem den Erdalkalimetallen ähnlichen Lithium.

Lithium-, Magnesium und Calciumwolframat leuchten fast gleich stark. Die Leuchtstärke nimmt ab mit steigendem Atomgewicht der Base in der Reihe Li—Mg—Ca—Sr—Ba, und mit fallendem Atomgewicht in der Reihe W—Mo—V.

Die Mesotoriumsalze können infolge ihrer Radioaktivität hier keine Berücksichtigung finden, ebensowenig die farbigen Verbindungen: Lumineszenz tritt nur an weißen oder sehr hell gefärbten Körpern auf. Präparate mit gemischten Basen oder Säuren leuchten im allgemeinen ein wenig schwächer als die Komponenten.

Eine Zusammenstellung bringt die folgende Tabelle. Die verwendeten Kathodenstrahlen hatten etwa die halbe Lichtgeschwindigkeit.

Stoff	Farbe	Intensität
$CaO.WO_3$	blau	6
$SrO.WO_3$	blau	3
$BaO.WO_3$	blau	2
$MsthO.WO_3$	(blauviolett)	1
$Li_2O.WO_3$	blau	6

Fortsetzung der Tabelle

Stoff	Farbe	Intensität
$MgO.WO_3$	weißblau	6
$ZnO.WO_3$	blaugrün	3
$CdO.WO_3$	gelbgrün	5
$Li_2O.MgO.2WO_3$ . . .	blaugrün	5
$CaO.MgO.2WO_3$ . .	blau	6
$CaO.MgO.WO_3.MoO_3$.	weißblau	3
$Li_2O.MgO.WO_3.MoO_3$.	blau	3
$2CaO.WO_3.MoO_3$ . .	blaugrün	4
$CaO.MoO_3$	gelbgrün	5
$SrO.MoO_3$	(blauviolett)	1
$BaO.MoO_3$	(blauviolett)	1
$MsthO.MoO_3$	blauviolett	2
$Li_2O.MoO_3$	(blauviolett)	1
$Na_2O.MoO_3$	—	0
$MgO.MoO_3$	weißblau	2
$CaO.V_2O_5$	weinrot	2
$MgO.V_2O_5$	blaugrün	2
$Li_2O.V_2O_5$	(blaugrün)	1
$MsthO.V_2O_5$	hellgelb	5

Silicatphosphore

Von den Silicaten ist nur das Zinksilicat als Phosphor genauer bekannt geworden durch eine Arbeit von E. Tiede und A. Gruhl.[1]) Auch sind unter den natürlichen Silicaten einige leuchtende Stücke gefunden worden, die zum Teil meist rote Phosphoreszenz zeigen, die auf Chrom als Verunreinigung schließen läßt.

Zunächst wurde das bereits von Gruhl dargestellte Zinksilicat (Willemit) als Grundmasse verwendet. Als Metallzusatz diente Mangan, Schmelzmittel wurden nicht beigemengt. Die Darstellung geschah nach der Reaktion

$$2ZnF_2 + 2SiO_2 = Zn_2SiO_4 - SiF_4 .$$

Das Zinkfluorid wurde aus elektrolytisch gereinigtem Zinksulfat und ebensolcher Ammoniumfluoridlösung erhalten.

Als Kieselsäure wurde nicht Bergkrystall verwendet[1]), sondern sie wurde nach folgender Methode dargestellt.

Käufliches Siliciumtetrachlorid wird rektifiziert, und der Anteil, der zwischen 58° und 59° übergeht, unter Eiskühlung

[1]) E. Tiede u. A. Gruhl, Zs. f. Elektrochemie **29**, 411 (1923).

getrennt aufgefangen. 25 g gereinigtes Siliciumtetrachlorid werden tropfenweise in die mehrfache Menge reinsten eisgekühlten Wassers eingetragen, wobei unter starker Salzsäureentwicklung Hydrolyse eintritt. Das Reaktionsprodukt ist eine zähe gelatinöse Masse, die Kieselsäure, viel Wasser und noch reichlich Salzsäure enthält. In einem geräumigen Porzellantiegel wird die Salzsäure verjagt und die Kieselsäure entwässert, wobei die Temperatur nur langsam gesteigert werden darf. Die Kieselsäure ist ein zartes, rein weißes Pulver.

Die Darstellung der Phosphore geschah bei den Silicaten immer gleichzeitig mit der Synthese des Silicats selbst. Vor der Synthese wurde die Metallösung zugesetzt. Auch die anderen Silicate werden, wie das Zinksilicat, aus Fluorid und Kieselsäure ohne Schmelzmittel, mit Metallsalzzusatz dargestellt; nur das Lithiumsilicat wurde aus dem Carbonat und Kieselsäure dargestellt. Die folgende Tabelle enthält einige Silicatphosphore.

Grundmasse	Metallzusatz in g/g Grundmasse	Leuchtfarbe	Intensität
Zn_2SiO_4	0,0001 Mn	grün	5
Zn_2SiO_4	0,001 Mn	grün	6
Zn_2SiO_4	0,01 Mn	grün	6
Zn_2SiO_4	0,05 Mn	grün	5
Li_4SiO_4	0,0001 Cu	blauviolett	3
Li_4SiO_4	0,001 Mn	rotbraun	5
Ca_2SiO_4	0,0001 Cu	blau	4
Ca_2SiO_4	0,001 Mn	— [1])	6
Mg_2SiO_4	0,0001 Cu	grün	3
Mg_2SiO_4	0,001 Mn	braunrot	6
$Na_2Si_2O_5$	0,0001 Cu	hellblau	3
$Na_2Si_2O_5$	0,0001 Cr	violett	2
$Na_2Si_2O_5$	0,001 Mn	braun	2
$Mg_4Si(W_2O_7)_6$ . .	0,0001 Cu	weißblau	5

Die Glühtemperatur betrug bei den Silicatphosphoren im allgemeinen 1700°, außer bei $Na_2Si_2O_5$ (1500°) und beim Magnesiumsilicowolframat $4MgO . SiO_2 . 12WO_3$ (1400°). Die Glühdauer betrug 30 Minuten, außer bei Li_4SiO_4 (15 Minuten).

[1]) Bei diesem Präparat wurde, wie auch beim Zinksilicat (Gruhl, a. a. O.) eine Änderung der Emissionsfarbe mit der Abkühlungsgeschwindigkeit beobachtet; bei langsamer Abkühlung hatte das Präparat grüne, bei rascher Abkühlung eine orangerote bis ziegelrote Phosphoreszenz.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden einige neue Methoden der Darstellung von Ausgangsstoffen für lumineszierende Massen in besonderer Reinheit angegeben. Es wurden auch neue Luminophore gefunden: Silicate, Wolframate usw. Man kann nach den Versuchen vermuten, daß Körper, deren Lichtabsorption nicht oder nur wenig selectiv ist, sich besonders als Grundmassen eignen.

Es konnte ein wohldefinierter Zinksulfidphosphor dargestellt werden, dessen Leuchtstärke derjenigen der besten käuflichen Zinksulfidphosphore bei den gewöhnlich benutzten Kathodenstrahlgeschwindigkeiten ($^1/_3 - ^1/_2$ Lichtgeschwindigkeit) gleichwertig war.

Außerdem wurden die Verbindungen der Wolframsäure, Molybdänsäure, Vanadinsäure und Uransäure mit den Oxyden der Alkalien, Erdalkalien und einiger anderer Metalle systematisch mit Kathodenstrahlen untersucht.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und mit Unterstützung von Herrn Professor Rogowski im Chemischen und im Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule zu Aachen ausgeführt. Herr Professor Benrath stellte mir in dankenswerter Weise die Einrichtungen und Hilfsmittel des Anorganischen Laboratoriums zur Verfügung. Hierfür und für manchen Rat bin ich beiden Herren sehr zu Dank verpflichtet.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

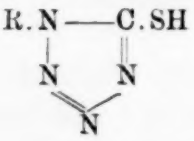
Über Mercaptotetrazole

Von **R. Stollé**

(Nach Versuchen von **A. Strittmatter**[1])

(Eingegangen am 19. November 1931)

Wie der eine von uns[2]) mitgeteilt hat, entstehen Mercapto-5-tetrazole



glatt beim Verrühren von Senfölen mit Natriumazid in siedendem Alkohol. Im Versuchsteil werden die Angaben über die Darstellung von Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol ergänzt, dessen Salze und einige weitere Mercaptotetrazole beschrieben.

Versuchsteil

Quecksilbersalz des Methyl-1-mercapto-5-tetrazols

Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid[3]) liefert beim Schütteln mit Quecksilber in Chloroform eine Ausscheidung, die aus Amylalkohol in glänzenden Blättchen krystallisiert. Diese zersetzen sich unter vorhergehendem Schrumpfen bei etwa 240° unter Schwarzfärbung.

0,1725 g Subst.: 39,6 ccm N (18°, 760 mm).

$C_4H_6N_8S_2Hg$ Ber. N 26,01 Gef. N 26,39

Allyl-1-mercapto-5-tetrazol

10 g (100 MM) Allylsenföl wurden in 200 ccm 95prozent. Alkohol mit 20 g (300 MM) Natriumazid bei Siedehitze mehrere Stunden verrührt, wobei nach etwa 1 Stunde der Kolbeninhalt

---

[1]) Über Mercaptotetrazole, Inaug.-Diss. Heidelberg 1924.

[2]) Ber. **55**, 1291 (1922); vgl. auch R. Stollé u. Fr. Henke-Stark, dies. Journ. [2] **124**, 263 (1930).

[3]) Dies. Journ. **124**, 277 (1930).

sich zu einem, bei weiterem Erhitzen aber größtenteils in Lösung gehenden Brei verdickte. Der beim Eindunsten der heiß filtrierten Lösung verbleibende Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen; die wäßrige Lösung wurde zur Entfernung unveränderten Allylsenföls mit Äther ausgezogen und nach Versetzen mit Salzsäure im Vakuum eingedampft. Durch Ausziehen des Rückstandes mit Äther wurden glänzende weiße Blättchen gewonnen, die aus Petroläther umkrystallisiert bei 69° schmelzen.

0,1032 g Subst.: 35,0 ccm N (17°, 762 mm).

$C_4H_6N_4S$ Ber. N 39,43 Gef. N 39,29

Leicht in Wasser, Äther und Alkohol, schwer in niedrig siedendem Petroläther in der Kälte löslich.

Die alkoholische Lösung scheidet, mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, einen in alkoholischem Ammoniak nicht löslichen gelatinösen Niederschlag, anderseits auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid nach kurzer Zeit schöne flache Nädelchen ab.

Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol

Die Lösung von 13,5 g (100 MM) Phenylsenföl wurde mit 10 g (150 MM) Natriumazid in 150 ccm Alkohol bei Siedehitze etwa 2 Stunden verrührt.[1]) Der beim Eindunsten des Filtrats verbleibende Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen. Der nach Befreiung der wäßrigen Lösung von etwas unverändertem Phenylsenföl durch Ausäthern beim Ansäuern ausfallende Niederschlag stellte, aus Chloroform umkrystallisiert, glänzende verfilzte Nädelchen dar, die bei 152° schmelzen und die die von M. Freund und H. Hempel[2]) und anderseits von Oliveri-Mandalà und F. Noto[3]) angegebenen Eigenschaften zeigen.

0,0788 g Subst.: 22,0 ccm N (21°, 748 mm). — 0,239 g Subst.: 0,3093 g $BaSO_4$.

$C_7H_6N_4S$ Ber. N 31,47 S 17,97
Gef. „ 31,09 „ 17,76

[1]) Vgl. dazu Ber. **55**, 1295 (1922); **63**, 970 (1930).
[2]) Ber. **28**, 79 (1895).
[3]) Chem. Zentralbl. **1913**, I, 2024; **1914**, II, 1153; **1922**, I, 97.

Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol ist nicht in kaltem, schwer in heißem Wasser, leicht in Äther, heißem Alkohol, Chloroform, Alkalien und Alkalicarbonaten löslich. Eine Probe Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol zeigt, mit gepulvertem Kali erhitzt, deutlich Geruch nach Phenylsenföl und liefert dann bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure Stickstoffwasserstoffsäure.

Wenn E. Oliveri-Mandalà und F. Noto[1]) bei der Spaltung des von ihnen aus Phenylsenföl und ätherischer Stickstoffwasserstoffsäure bei 60—70° erhaltenen Körpers vom Schmelzpunkt 158°, den R. Stollé[2]) als Phenyl-1-amino-5-tetrazol erkannte, mit Alkali Phenylsenföl erhalten haben wollen, so ist dies nur auf eine Verunreinigung mit Phenyl-1-mercaptotetrazol zurückzuführen.

Salze des Phenyl-1-mercapto-5-tetrazols

1. Kaliumsalz. Eine Lösung von 4,5 g (25 MM) Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol in Alkohol, mit 249 ccm n/10 KOH bis zur Neutralisation (Ber. 250 ccm, Phenolphthalein als Indicator) versetzt, hinterließ beim Eindampfen das Kaliumsalz, das unscharf bei 240° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmilzt.

2. Natriumsalz. Die Lösung von 8,9 g (50 MM) Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol in 100 ccm halbnorm. Natronlauge (= 50 MM NaOH) wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Das aus der alkoholischen Lösung des Rückstandes durch Zusatz von viel Benzol in glänzenden Blättchen ausgefällte Natriumsalz schmilzt bei 96° und beginnt bei weiterem Erhitzen bei etwa 145° sich zu zersetzen.

0,0860 g Subst.: 21,2 ccm N (20°, 748 mm). — 0,4291 g Subst.: 0,1506 g Na_2SO_4.

$C_7H_5N_4SNa$	Ber. N 28,00	Na 11,49
	Gef. „ 27,61	„ 11,36

3. Das Ammoniumsalz wurde durch Eindampfen einer Lösung von Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol in überschüssigem Ammoniak und Krystallisation des Rückstandes aus heißem

---

[1]) Gaz. Chim. 43, I, 315 (1913).

[2]) Ber. 55, 1289 (1922).

Alkohol gewonnen. Krystallpulver, das sich bei etwa 176° zu zersetzen beginnt.

0,0978 g Subst.: 31,2 ccm N (19°, 754 mm).

$C_7H_9N_5S$ Ber. N 35,9 Gef. N 36,2

Leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol löslich.

4. Bleisalz. Der bei Zusatz von Bleiacetatlösung zu einer wäßrigen Lösung von Phenyl-1-mercapto-5-tetrazolnatrium ausfallende weiße, käsige Niederschlag lieferte, aus starker Essigsäure umkrystallisiert, Blättchen, die bei etwa 224° unter Dunkelfärbung schwach verpuffen.

0,1782 g Subst.: 31,5 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{14}H_{10}N_8S_2Pb$ Ber. N 19,96 Gef. N 19,85

Ammoniumsalz des o-Tolyl-1-mercapto-5-tetrazols

Eine Lösung des letzteren[1]) in wäßrigem Ammoniak wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, ein feines Krystallpulver vom Schmp. 157° dar. Löslich in Wasser und heißem Alkohol, nicht in Äther und Chloroform.

m-Xylyl-1-mercapto-5-tetrazol

wurde durch Verrühren von m-Xylylsenföl mit Natriumazid in alkoholischer Aufschlämmung bei Siedehitze gewonnen und in der bei der Darstellung des Phenyl-1-mercapto-5-tetrazols angegebenen Weise weiterverarbeitet. Aus Alkohol feine Nadeln, die bei 141° unter Zersetzung schmelzen.

0,1858 g Subst.: 45,7 ccm N (22°, 751 mm).

$C_9H_{10}N_4S$ Ber. N 27,18 Gef. N 27,37

Nicht in Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Alkalien und Alkalicarbonaten löslich.

Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen gelatinösen Niederschlag, der sich nur wenig in alkolischem Ammoniak oder auf Zusatz von Salpetersäure löst.

---

[1]) Ber. **55**, 1296 (1922).

β-Naphthyl-1-mercapto-5-tetrazol

wurde in der üblichen Weise aus β-Naphthylsenföl durch längeres Verrühren mit Natriumazid in Alkohol bei Siedehitze gewonnen. Aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nädelchen, die bei 164° unter lebhafter Gasentwicklung und Gelbfärbung schmelzen.

0,0724 g Subst.: 15,6 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{11}N_8N_4S$ Ber. N 24,56 Gef. N 24,41

Kaum in kaltem, schwer in heißem Wasser, mäßig in Äther, leicht in der Hitze in Alkohol und Benzol löslich. Die wäßrige Aufschlämmung zeigt deutlich saure Reaktion und geht auf Zusatz von Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak in Lösung. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung und alkoholischer Quecksilberchloridlösung weiße Niederschläge.